



ALQUIL METÁLICOS: PROPRIEDADES, SEGURANÇA NO MANUSEIO E DESCARTE DE AMOSTRAS UTILIZADAS EM LABORATÓRIOS DE SÍNTESE DE POLIOLEFINAS

Euler E. Neder^{1*}, Álvaro Giardini²

¹ Akzo Nobel Ltda. – Química. Divisão Polymer Chemicals – euler.neder@akzonobel-pc.com; ² Akzo Nobel Ltda. – Química. Divisão Polymer Chemicals – alvaro.giardini@akzonobel-pc.com

Metal alkyls: Properties and safe handling during the disposal of samples used in laboratories of poly olefins synthesis

The aim of this paper is to provide a simple procedure for destruction of unused samples or residual quantities of metal alkyls commonly used as a co-catalyst in laboratory synthesis of olefins as well as introduce some concepts related to the pyrophoric properties of this class of materials. As the handling of metal alkyls requires a lot of precaution, some techniques of disposal and protective equipments are recommended.

Considerações Iniciais

Desde o prêmio Nobel recebido Karl Ziegler e Giulio Natta em 1963, o desenvolvimento de poliolefinas tem sempre utilizado diferentes tipos de alquil metálicos como co-catalisadores no processo de obtenção de vários polímeros, mais notadamente PEAD, PEADL, PP, EVA e SB. Muitos trabalhos de síntese de polímeros têm sido divulgados em congressos e publicações especializadas, sugerindo que uma grande gama de alquil metálicos está sendo manuseada em diversos laboratórios que pesquisam esse tema.

Os alquil metálicos (AM) se constituem de uma classe muito particular de compostos químicos que sofrem ignição espontânea com o ar e reagem explosivamente em contato com a água. Em virtude dessas características o manuseio e descarte desses produtos é extremamente delicado e deve cercar-se de todo cuidado.

Industrialmente, a utilização dos AM é realizada com muita segurança e frequentemente os operadores que lidam com o produto são submetidos a treinamentos e atualizações sobre as técnicas de utilização e descarte desses co-catalisadores. Entretanto, nos laboratórios de universidades e institutos de pesquisa, a grande rotatividade de pessoal, aliado a inexperiência dos estudantes, faz com que situações de risco ocorram há todo momento e muitas vezes se têm conhecimento de dificuldades dos pesquisadores em descartar os resíduos gerados em seus processos de bancada.

Esse trabalho visa mostrar algumas propriedades dos AM, as técnicas para descarte de pequenas quantidades de resíduos laboratoriais e instruções de segurança usadas para minimizar os riscos na utilização dessa classe de co-catalisadores.

Introdução

A maioria dos AM derivados de Alumínio, Lítio, Boro, Zinco, Magnésio e outros são denominados pirofóricos, que por definição são substâncias cuja temperatura de auto-ignição está abaixo da temperatura ambiente [1]. Os diversos tipos de AM são descritos na figura 1.

Esses compostos são extremamente reativos tanto na forma pura como em diluições e podem sofrer ignição espontânea quando em contato com o ar e reagir explosivamente quando em presença de água ou outro composto com prótons ativos.

A reação de hidrólise por conta da exposição com a umidade do ar ou mesmo com água pura é bastante exotérmica. O calor de hidrólise de alguns tipos de alquil metálicos está apresentado na tabela 1.

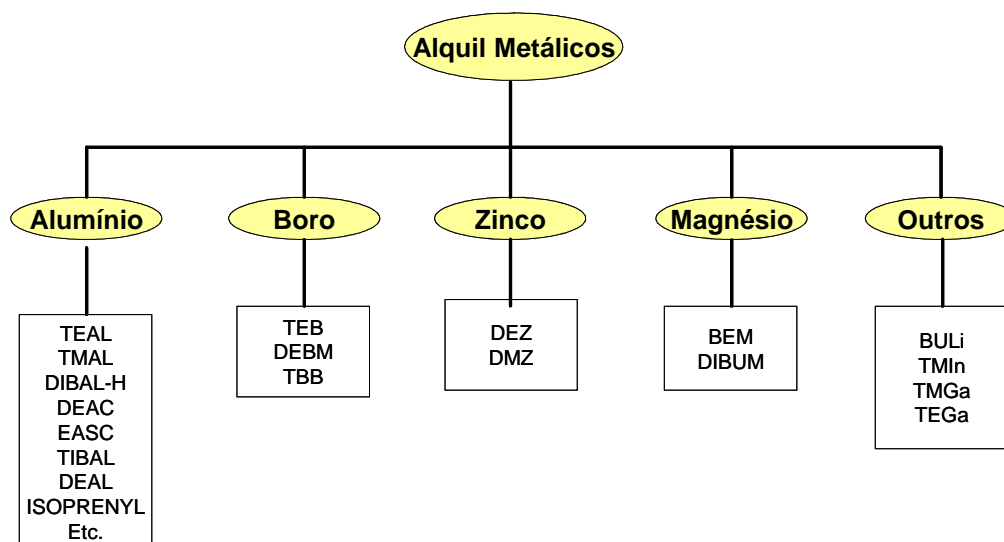


Figura 1: Diversos alquil metálicos com seus vários anacronismos.

A hidrólise de AM resulta na liberação de alcanos como genericamente demonstrado nas equações 1, 2 e 3. Quando os grupos alquil têm entre 1 e 4 carbonos, como o trietilalumínio (TEAL) ou triisobutilalumínio (TIBAL), hidrocarbonetos gasosos e altamente inflamáveis são gerados, contribuindo ainda mais para a violência da reação.

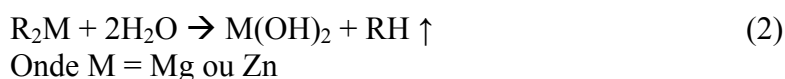
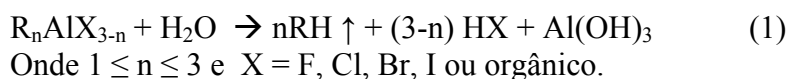


Tabela 1: Calor de hidrólise de alguns AM

Anacronismo	Alquil Metálico	Calor de Hidrólise (cal/g – 25°C)
TEAL	Trietilalumínio	1104
TIBAL	Triisobutilalumínio	665
ISOPRENYL	Isoprenilalumínio	673
DIBAL – H	Hidreto de Diisobutilalumínio	842
EASC	Sesquicloreto de etilalumínio	790
DEAC	Cloreto de Dietilalumínio	885
DEAI	Iodeto de Dietilalumínio	535
DIBAC	Cloreto de Diisobutilalumínio	634
EADC	Dicloreto de etilalumínio	668
DEZ	Dietilzinco	506
BEM	Butiletilmagnésio	700
BULi	Butillítio	785

Comercialmente, os AM são vendidos em soluções contendo entre 10 e 25% de concentração. Com esse nível de matéria ativa, eles exibem baixa reatividade com o ar relativamente ao produto não diluído e com isso os AM podem ser percebidos como menos perigosos. Entretanto, os hidrocarbonetos utilizados na diluição são, em geral, de baixo peso molecular, altamente inflamáveis e voláteis, e por essa razão os produtos diluídos devem ser tratados com o mesmo

cuidado. Ademais, as propriedades do solvente também devem ser consideradas como parte do risco total de manuseio do produto.

Vários testes têm sido desenvolvidos para se confirmar a piroforicidade dos alquil metálicos e de suas soluções [2]. Eles podem ser utilizados tanto para definir parâmetros de transporte como de manuseio, sendo que os testes mais comuns são o *Sawdust Test*¹ e o *Paper Char Test*.²

A concentração na qual um AM deixa de ser considerado pirofórico é internacionalmente denominada de NPL, sigla para as palavras inglesas *Non Pyrophoric Limit*. A tabela 2 apresenta valores de NPL para diversos tipos de alquil alumínio diluídos em hexano e heptano.

Como regra geral, o NPL tende a diminuir com o aumento do teor metálico. Essa tendência é ilustrada na figura 2. A curva de redução de NPL é válida tanto para soluções com hexano como heptano.

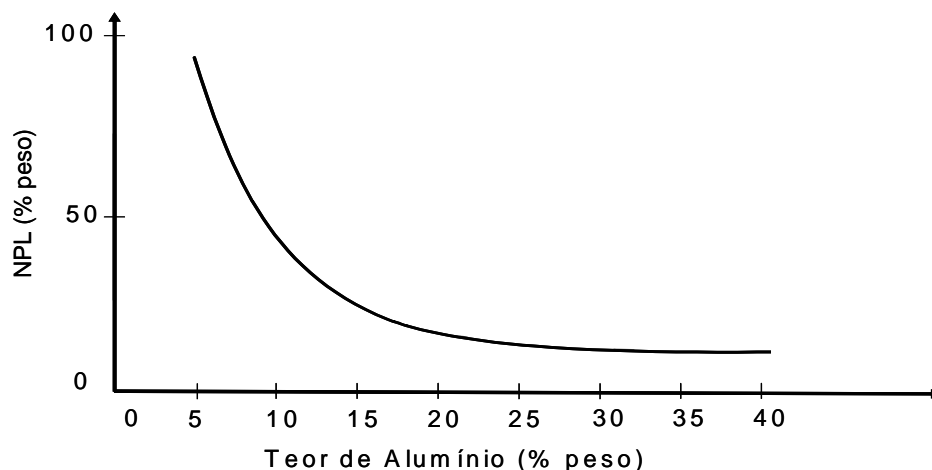


Figura 2: Curva típica do comportamento do NPL para alquil metálicos do tipo R_3Al e R_2AlCl diluídos tanto em hexano como em heptano.

O efeito da adição de diferentes solventes utilizados na diluição AM em relação a seu NPL está ilustrado na figura 3 e têm uma fundamental importância nas suas propriedades pirofóricas. O NPL aumenta com o aumento do ponto de ebulição do solvente. Escrito de outra forma pode-se dizer que a piroforicidade dos AM aumenta com o aumento da pressão de vapor (ou volatilidade) do solvente.

De acordo com os resultados obtidos pelo *paper char test*, a incorporação de outros grupos ligantes aos alquil metálicos tende a aumentar o NPL (reduzir a piroforicidade). A incorporação de grupos contendo oxigênio são exemplos típicos deste efeito. No trietilalumínio (TEAL), a substituição de um grupo etil por um etóxido faz o NPL aumentar de 12 para 28%. Dessa forma o etóxido de dietilalumínio será menos pirofórico que o produto que o originou. Similarmente, o triisobutilalumínio que tem NPL de 22% passará a ter 51% se um grupo isobutil for substituído por um grupo etóxido (passando a se chamar etóxido de diisobutilalumínio). Essa mesma tendência pode ser verificada em outras séries de alquil metálicos. Trietilborato e butiletilmagnésio que tem respectivamente NPL de 18% e 14%, quando transformados em seus respectivos etóxidos passam a ser considerados não pirofóricos.

Os produtos da classe dos aluminoxanos (alquil metálicos que contêm ligações Al–O–Al) têm ganhado importância por causa de seu crescente uso como ativadores de alguns processos de catálise [3]. Os aluminoxanos são produzidos pela reação controlada de AM trialquílicos com água. Devido à existência de grupos oxigenados, as propriedades pirofóricas são muito menores que aquelas comparadas aos R_3Me que iniciaram a reação.

¹ O método citado pode ser fornecido pelos autores mediante solicitação.

² O método citado pode ser fornecido pelos autores mediante solicitação.

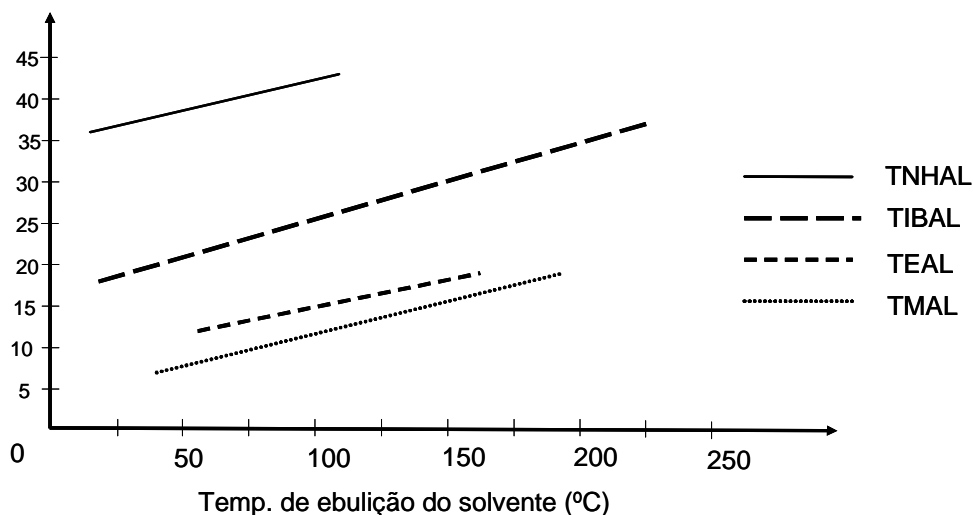


Figura 3: NPL de vários trialquilalumínio tipo R_3Al (R = radical alquil de C1 a C6) em função da temperatura de ebulição dos solventes hidrocarbonetos alifáticos.

Tabela 2: Valores de NPL para alguns compostos alquil metálicos

Produto	Anacronismo	Hexano	Heptano
Trimetilalumínio	TMAL	11	14
Trietilalumínio	TEAL	12	12
Triisobutilalumínio	TIBAL	24	26
Tri-n-hexilalumínio	TNHAL	42	42
Hidreto de diisobutilalumínio	DIBAL – H	18	21
Cloreto de dietilalumínio	DEAC	14	12
Sesquicloreto de etilalumínio	EASC	15	ND
Etóxido de dietilalumínio	DEAL – E	26	28
Trietilboro	TEB	18	18
n-butiletilmagnésio	BEM	14	14
Dietilzinco	DEZ	23	31

Alguns testes foram realizados para se determinar o NPL de AM em temperaturas elevadas, acima de 35 °C [4]. Os resultados revelam que o NPL se reduz lentamente com o aumento da temperatura. Esse dado é consistente com o conhecimento de que a piroforicidade aumenta com o aumento da pressão de vapor do solvente como descrito na figura 3.

Em geral, a piroforicidade dos alquil metálicos é inversamente proporcional ao NPL. O resumo apresentado na tabela 3 ajuda a compreender de maneira sumarizada o comportamento dessas duas propriedades.

Tabela 3: Sumário das propriedades dos alquil metálicos com relação ao NPL e piroforicidade.

	Ocorrência	NPL	Piroforicidade
Teor metálico	↑	↓	↑
Teor de oxigênio	↑	↑	↓
Teor de halogênio	↑	↑	↓
PV do solvente	↑	↓	↑
Temperatura	↑	↓	↑

Como discutido nos parágrafos anteriores, a diluição de AM em solventes diminui bastante sua reatividade em relação ao ar e a água. Esse conhecimento é um primeiro passo no sentido de controlar as reações de hidrólise de AM. Solventes clorados, cetonas ou álcoois podem reagir violentamente com AM e por isso não são recomendados como diluentes. Somente solventes a base de hidrocarbonetos devem ser utilizados na diluição. A princípio, qualquer solvente da classe dos hidrocarbonetos poderia ser utilizado em laboratório, entretanto aqueles com baixa pressão de vapor (alto ponto de evaporação), como querosene, são recomendados por serem mais seguros.

Em concentrações comerciais (15 a 25% ou maior) a quantidade de metal é muito elevada para que se tenha um controle eficiente do processo de hidrólise. Por isso a sugestão é que se façam diluições até que o nível de metal contido na solução não seja maior que 2,5% em peso. Algumas diluições em querosene são apresentadas na tabela 4.

Se a amostra a ser destruída estiver a 100% de concentração ela também precisará ser diluída antes do processo de hidrólise.

Tabela 4: Valores de quantidade de solvente necessária para neutralizar AM em diversas concentrações

Alquil Metálico	Anacronismo	Concentração inicial de MA (% peso)	Concentração inicial de metal (% peso)	Quantidade de diluente (g/100g solução de MA)
Trimetilalumínio	TMAL	15 / 100	5,6 / 37,0	124 / 1380
Trietilalumínio	TEAL	25 / 100	5,8 / 23	132 / 820
Cloreto de dietilalumínio	DEAC	25	5,6	124
Iodeto de dietilalumínio	DEAI	25	3,2	28
Triisobutilalumínio	TIBAL	25	3,4	36
Tri-n-hexilalumínio	TNHAL	25 / 100	2,4 / 9,8	0 / 290
Butiletilmagnésio	BEM	15	3,3	32

A maioria dos laboratórios de síntese de olefinas utiliza embalagens pequenas contendo AM. A garrafa denominada *pirosafe*³ é uma das mais comuns utilizadas, mas outros tipos de cilindros também podem ser usados. Como não existe padronização de peso na tara dessas embalagens, é difícil ter precisão total sobre a quantidade de AM disponível dentro do cilindro. Por isso, antes do descarte do produto, recomenda-se que o conteúdo dos *pirosafes* ou cilindros seja transferido para garrafas apropriadas, denominadas de garrafas seladas [5]. Tais garrafas devem ser preenchidas com nitrogênio e posteriormente com a quantidade de hidrocarboneto próxima daquela teórica necessária para que a diluição seja $\leq 2,5\%$ em peso de metal. A quantidade recomendada será aproximadamente aquela apresentada na tabela 4.

Procedimento experimental

Antes do início do procedimento de descarte propriamente dito é importante detalhar os equipamentos de segurança mínimos que devem ser utilizados quando de qualquer manuseio de AM.

A vestimenta recomendada inclui um jaleco e luvas com propriedades retardantes de chama, cobertura aluminizada, protetor facial e óculos de segurança com proteção lateral. Todos os procedimentos devem ser realizados em capela com boa ventilação e deve-se assegurar que não existam solventes e nenhuma outra substância combustível próxima ao local de manuseio. Além dos

³ *Pirosafe* – marca registrada da Akzo Nobel BV e suas afiliadas. Trata-se de um cilindro metálico com tara variando entre 1600 e 1900 g e volume de aproximadamente 0,6 l. O produto contido no seu interior é retirado através da introdução de uma seringa com uma agulha de não menos que 10 cm em um orifício localizado no topo do cilindro.

EPI⁴, um extintor de incêndio do tipo pó seco deverá estar posicionado em local de fácil acesso, sendo que a experiência da Akzo Nobel mostra que o uso de vermiculita também é uma boa opção para o combate a incêndios.

Existem dois métodos bastante eficientes para o descarte de pequenas quantidades de AM, sendo um deles a hidrólise controlada⁵ e outro a incineração, que é bastante utilizada industrialmente, mas pouco aplicada para amostras de laboratório. Em ambos os processos, o produto a ser inutilizado deve ser previamente diluído. Na incineração, cuidados adicionais devem ser tomados quando os AM estiverem na forma de cloretos, pois Cl₂ gasoso será gerado junto com o óxido do metal correspondente e CO₂.

Para o processo de hidrólise os materiais (reagentes e equipamentos) são os seguintes:

- Garrafa de hidrólise – 300 ml conforme apresentada na figura 4.
- Tampa para garrafa com quatro furos, sendo dois de 31,8 mm e dois de 15,9 mm.
- *Septum* de borracha Buna – N
- Lacrador de garrafas
- *Manifold* Nitrogênio – vácuo
- Seringa hipodérmica capacidade 2 ml e agulha bitola 18
- Suporte metálico para seringa 2 ml
- Torneira de metal – tipo *luer-lok*
- Balança analítica com precisão de 0,1 mg
- Banho-maria com agitação.
- Funil de separação
- Solução de ácido sulfúrico 0,5 N
- Preferencialmente querosene ou solvente hidrocarbônico (*n*-heptano, *n*-hexano)
- Nitrogênio

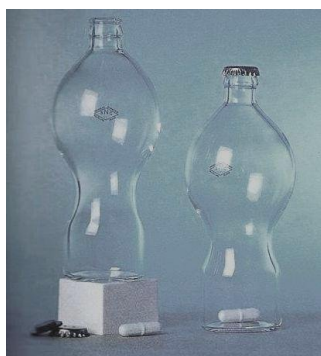


Figura 4: Garrafas utilizadas no processo de hidrólise de alquilmetálicos

Na garrafa de hidrólise previamente limpa e seca, deve-se adicionar 100 ml de solução de H₂SO₄ a 0,5 N e 35ml de solvente. Tampar a garrafa com um *septum* de borracha Buna-n e fechar com a tampa de metal de 4 furos.

Inserir dentro do *septum* de borracha uma agulha bitola 18 que deverá estar conectada a um tubo de borracha para um *manifold* N₂ - vácuo. Evacuar o ar do espaço acima do solvente, e pressurizar a aproximadamente 3 psig com N₂. Repetir o processo duas vezes. Finalmente, evacuar para a pressão de vapor do solvente (identificado com o início da ebulição) fechando a torneira e removendo a agulha. Este processo remove o ar existente na garrafa de hidrólise que oxidaria o alquilalumínio.

⁴ EPI – Equipamento de proteção individual. Indispensável para que o laboratorista opere com segurança.

⁵ Não se recomenda o processo de hidrólise para AM tipo R₃B (trialquilboro).

A seguir deve-se inserir a agulha de bitola 18 adaptada à uma torneira *luer-lok*, na garrafa de amostra e aliviar o excesso de pressão. Este procedimento não deverá ser feito em amostras de alquil que contenham grupo metil ativo.

De uma garrafa contendo AM, retirar uma alíquota de produto usando uma seringa de 2 ml purgada com N₂. A quantidade de amostra deverá conter 0,150g ± 10% de metal ativo. Retornar a garrafa de amostra na posição vertical e retirar aproximadamente 0,5 ml de N₂. Depois de fechar a torneira *luer-lok* e esvaziar a agulha, a mesma deverá ser retirada do *septum* da garrafa, puxando-o para dentro do *plug* de borracha o qual deve ser pressionado contra a tampa metálica. O procedimento de retirar 0,5 ml de N₂ previne contra respingos de AM.

Pesar o conjunto de seringa contendo a amostra (incluindo o *plug* de borracha que cobre a ponta da agulha) obtendo a massa bruta. Posicionar o *plug* de borracha e a agulha apropriadamente sobre o buraco na tampa da garrafa de hidrólise e pressionar a ponta da agulha através do *plug e septum* de borracha e colocar dentro da garrafa de hidrólise.

Vagarosamente abrir a torneira *luer-lok* para permitir que a amostra escorra pelas paredes da garrafa. Pressionar o êmbolo várias vezes para eliminar resíduos de AM da agulha, (haverá uma reação vigorosa, mas não violenta). Fechar a amostra.

Retirar a agulha do *septum* da garrafa, puxando-a para dentro do *plug* de borracha o qual deve ser pressionado contra a tampa metálica. Caso se observe fumaça ou oxidação externa o processo de hidrólise deverá ser descartado.

Pesar novamente todo o conjunto da seringa para obter a tara.

Agitar vigorosamente a garrafa para obter uma mistura adequada e deixá-la em banho-maria, com agitação a aproximadamente 60°C por 10 minutos. Inverter a garrafa em 180°C por várias vezes, para garantir a completa hidrólise. A completa digestão do AM leva em torno de 15 minutos para se completar.

Retirar a garrafa do banho e deixá-la esfriar à temperatura ambiente. Separar as fases através de um funil de separação, recolhendo a fase aquosa em um frasco de 100 ml. Examine as garrafas para ter certeza que toda a amostra está completamente hidrolisada. A presença de sólidos ou solução ácida esbranquiçada indica presença de hidróxidos metálicos insolúveis.

Descarte a fase aquosa e orgânica de acordo com as normas ambientais para resíduos dessa natureza.

Neste procedimento foi sugerido que a hidrólise fosse realizada em pH ácido, sendo que o processo também pode ser conduzido em pH alcalino.

Conclusões e comentários finais

Os AM são produtos bastante perigosos se manuseados de forma inadequada. Se todos os procedimentos recomendados nesse artigo forem seguidos, a ocorrência de acidentes será pouco provável. Nas empresas de grande porte que trabalham com AM, acidentes são raros por causa do intenso treinamento que os operadores estão submetidos. No meio acadêmico muitas vezes os aspectos de segurança são negligenciados, mas, é importante que os riscos sejam discutidos com todos aqueles que direta ou indiretamente lidam com produtos perigosos.

Resíduos de AM podem ser eficientemente neutralizados tanto por incineração como por hidrólise. No primeiro caso, cinzas com óxidos e gases serão geradas enquanto que no segundo ter-se-ão gases e soluções orgânicas e aquosas como subprodutos da disposição.

Em caso de dúvida não deixe de contatar o fornecedor da amostra. Todas as empresas que produzem e comercializam produtos perigosos tem pessoal habilitado para instruir e, se for o caso, auxiliar no trabalho de descarte.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Akzo Nobel Ltda, unidade de negócios Polymer Chemicals, pela oportunidade de divulgar os conceitos de segurança, procedimentos de laboratório e ajudar a minimizar os riscos operacionais nesse ambiente.

Referências Bibliográficas

- 1 – Wikipédia; A Enciclopédia Livre, <http://www.en.wikipedia.org/wiki/Pyrophoric>
- 2 – Anon., Bureau of Explosives Technical Bulletin, 16-1991, *Pyrophoric Apparatus Description and Procedures for Use*, March 1968.
- 3 – A. Montagna; R. Burkhart; A. Dekmezian, *Chemtec* Dezembro 1997, 26
- 4 – W. Mudry; D. Burlison; D. Malpass; S. Watson, *Fire and Flammability* 1975, 6, 478
- 5 – Aldrich Catalogue, *Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment*, 2003 / 2004 1a. sure/seal bottles, plastic coated (amber glass)