

**DA FAMA AO OSTRACISMO: OITO REAGENTES QUE DEIXARAM O AMBIENTE LABORATORIAL****Jéssica Frontino Paulino<sup>a</sup> e Júlio Carlos Afonso<sup>a,\*</sup>**<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 27/03/2021; aceito em 24/05/2021; publicado na web em 22/06/2021

FROM FAME TO OSTRACISM: EIGHT REAGENTS THAT LEFT THE LABORATORY ENVIRONMENT. Historical aspects related to eight reagents that were present in analytical chemistry laboratories in the first decades of the twentieth century are described. They have peculiarities that are based on their curious names or the purposes for which they were intended. Their presence in the laboratory environment reflected their industrial applications and the chemical analysis procedures used at that time. From the mid XXth century, with the migration of qualitative analysis to the chemistry teaching, these reagents have been replaced by others that today serve the same purposes as those previously used. However, many of them still retain their industrial importance. This historical overview emphasizes the importance of the evolution of chemicals and chemical assays for security and efficiency reasons. Learning from past experiences develops a critical spirit and laboratory behavior more committed to occupational hygiene and safety, without losing sight the learning power that qualitative analytical chemistry offers.

Keywords: pyroligneous acid; Canada balsam; Kipp's apparatus; asbestos; litmus; bone char.

**INTRODUÇÃO**

O uso de produtos químicos data das antigas civilizações. No primeiro milênio antes de Cristo povos orientais já preparavam sabões, perfumes, tintas e venenos, além de possuírem técnicas apuradas em tanatopraxia (preparação de cadáveres para funerais ou enterros).<sup>1</sup>

Hoje, é fato que a produção e o uso de produtos químicos são fundamentais para o desenvolvimento socioeconômico de um país. Muitos desses produtos estão presentes em nosso cotidiano por serem essenciais à alimentação, à saúde e ao bem-estar. O emprego adequado dos mesmos exige que os consumidores tenham informações sobre o modo correto de utilizá-los, reduzindo a possibilidade de acidentes e impactos ambientais.<sup>2</sup>

Leonhard Thurneisser (1531-1596) e Johann Rudolf Glauber (1604-1670) são considerados pioneiros na fabricação de produtos químicos (por exemplo, salitre, ácidos minerais, pólvora, medicamentos etc.).<sup>3</sup> Glauber fabricava alguns de seus produtos em larga escala, podendo ser considerado um dos primeiros químicos industriais. Um dos seus produtos mais famosos foi o chamado sal de Glauber (sulfato de sódio hidratado), o qual afirmava ter excelentes propriedades medicinais.<sup>4</sup>

A partir da Primeira Revolução Industrial, por volta de 1800, a fabricação de produtos químicos começou a perder o caráter mais ou menos empírico de sua produção. Nessa época, vários deles foram introduzidos no mercado em grande escala, como a soda cáustica (hidróxido de sódio) e o ácido sulfúrico. A expansão no uso desses produtos se deu pela grande demanda das indústrias têxteis, metalúrgicas, de fertilizantes, de produtos de limpeza etc.<sup>5</sup> Posteriormente, se desenvolveu a tecnologia química como resposta às necessidades da Segunda Revolução Industrial, a qual necessitava de uma sistematização do conhecimento químico.<sup>3</sup> No Brasil, o desenvolvimento da indústria química foi tardio e impulsionado pela escassez de produtos durante a Primeira Guerra Mundial.<sup>6</sup>

Levantamentos foram realizados tendo por base o acervo do Museu da Química Athos da Silveira Ramos, que é composto por

mais de 4 mil reagentes fabricados de 1861 até o final do século XX.<sup>7,8</sup> Grande parte desses reagentes eram usados em laboratórios até os anos 1930, e correspondem a ácidos, bases, sais inorgânicos simples e produtos orgânicos extraídos de fontes naturais; quase todos foram importados da Europa, notadamente da Alemanha, que detinha cerca de 75% do mercado de produtos químicos até a Segunda Guerra Mundial.<sup>7</sup> A partir da década de 1950 houve um grande aumento na variedade de produtos, principalmente devido a especificações para aplicações especiais (cromatografia, bioquímica, instrumentação analítica etc.) e ao desenvolvimento da química fina.

**A IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE QUÍMICA**

A preocupação de certificar a qualidade de produtos químicos existe há mais de 150 anos.<sup>2,7</sup> A determinação da composição de uma substância é um atributo exclusivo da química, independente dos meios que se utilize para cumpri-lo.<sup>9</sup>

A química analítica desenvolve e aplica métodos, instrumentos e estratégias para obter informações sobre a composição da matéria sob estudo (a amostra). Para isso, dois aspectos estão envolvidos: a identificação das espécies presentes e a determinação das quantidades relativas de cada uma dessas espécies.<sup>10</sup> A análise qualitativa compreende os ensaios que permitem ao químico identificar elementos presentes e, eventualmente, também, seu estado de combinação em uma amostra.<sup>11,12</sup> A análise quantitativa compreende técnicas e métodos para determinação das quantidades dos componentes na amostra.<sup>11</sup>

O primeiro registro de um teste qualitativo data de mais de 2 mil anos, no tempo do Império Romano.<sup>11</sup> Após o período medieval, no qual se desenvolveu a técnica de dissolver metais em meios ácidos seguido de análise das soluções (via úmida),<sup>12</sup> durante os séculos XVI e XVII a análise por via úmida teve impulso devido à medicina.<sup>12</sup> Na segunda metade do século XVII, Robert Boyle (1627-1691) muito contribuiu para o desenvolvimento da análise química propondo reações para identificar várias substâncias e introduzindo novos reagentes, sendo pioneiro no uso do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) com fins analíticos.<sup>11</sup> A título de exemplo, é interessante citar que, até o século XVI, a análise de uma substância familiar - a água - se baseava

\*e-mail: julio@iq.ufrj.br

quase exclusivamente na destilação e em propriedades físicas como cor, sabor, odor e aspecto visual do resíduo de destilação.<sup>13</sup>

No século XVII havia uma percepção crescente de que a detecção de um metal não exigia necessariamente a sua redução e isolamento: isso também podia ser feito indiretamente em solução aquosa através de reações de precipitação. Cores e texturas de precipitados obtidos com reagentes específicos ( $H_2S$ ,  $H_2SO_4$  etc.) eram alguns dos critérios usados pelos analistas da época.<sup>14</sup> Outros exemplos envolviam o uso de corantes vegetais para detectar meios ácidos (já observado por Boyle), compostos de cobre para detectar amônia e noz de galha para detectar ferro.<sup>13</sup> A partir do século XVIII, o eixo de desenvolvimento se deslocou para a área de metalurgia e mineração: novos elementos foram descobertos e novos testes analíticos foram desenvolvidos (incluindo o ensaio de chama). Em 1778, o sueco Torbern Olof Bergman (1735-1784), organizou um compêndio de análise (*De analysi aquarum*), no qual encontram-se as descrições de todos os reagentes analíticos conhecidos na época. Ele revisou em detalhe a natureza e a preparação de 23 diferentes soluções aquosas para práticas de análise de água, baseadas na precipitação de cátions metálicos.<sup>12,13</sup> No ano seguinte, publicou *Opuscula physica et chimica*, o qual contém a classificação e descrição de reagentes e processos analíticos, qualitativos e quantitativos por via úmida então em uso.<sup>13</sup> Bergman foi o precursor da análise sistemática qualitativa.

Em 1829, Heinrich Rose (1795-1864) foi o pioneiro a apresentar um curso de análise qualitativa sistemática.<sup>12</sup> Em 1841, Carl Remigius Fresenius (1818-1897) introduziu um esquema de separação de cátions e ânions em grupos, e o emprego de  $H_2S$  como reagente de separação de cátions.<sup>12</sup> No final do século XIX surgiram obras que detalhavam as aparelhagens e os procedimentos analíticos então executados, incluindo as propriedades de gases, líquidos e sólidos que serviam à identificação de elementos ou compostos em amostras desconhecidas.<sup>15</sup> Os primeiros compêndios de análise inorgânica qualitativa publicados no Brasil, ainda no século XIX, usavam o padrão estabelecido por Fresenius (Figura 1).<sup>16</sup> Naquele tempo, a análise qualitativa era uma ferramenta para o controle de qualidade de produtos. Ensaio de resposta rápida e interpretação imediata permitiam assegurar que um determinado produto cumpriria a finalidade a qual se destinava.

Tabella n. 1  
SAES DE FERRO  
ESPECIE

Reactivos	NO MÁXIMO	NO MÍNIMO
	Côr dos precipitados. Natureza	Côr dos precipitados. Natureza
Potassa ou soda.....	<b>Vermelha.</b> Hydrato ferrico.	<b>Branca.</b> Hydrato ferroso. Torna-se verde e amarella avermelhada.
Cyanureto amarello.....	<b>Azul.</b> Azul da Prussia. Ferro-cyanureto ferrico.	<b>Branca-esverdeada,</b> que se torna azul ao contacto do ar.
Acido sulfhydrico.....	<b>Amarelhada.</b> Precipitado leitoso. Enxofre.	Não ha precipitado.
Sulfuretos alcalinos.....	<b>Preta.</b> Sulfureto de ferro.	<b>Preta.</b> Proto-sulfureto de ferro.
Cyanureto vermelho.....	Não ha precipitado, mas a solução adquire uma côr escura.	<b>Azul carregada.</b> Azul de Turnbull. Ferri-cyanureto ferroso.
Sulfo-cyanureto de potassio.....	<b>Coloração vermelha sanguinea,</b> muito sensivel.	<b>Coloração vermelha sanguinea,</b> si a solução for agitada com um pouco de ether.
Tannino.....	<b>Azul-preta.</b> Tannato de ferro.	Não ha precipitado.

**Figura 1.** Página da obra *Reconhecimento de Saes - Tabellas Organizadas* (1897), de José Eloy de Araújo (1861-1906), referente à análise dos sais de Fe(III) ("no máximo") e Fe(II) ("no mínimo"). Nota-se a presença dos testes com tiocianato ("sulfo-cianureto"), hexacianoferrato(II) ("cianureto amarello") e hexacianoferrato(III) ("cianureto vermelho")

O desenvolvimento da físico-química, da química orgânica e da bioquímica ajudou na interpretação da teoria da química analítica, ainda muito calcada em empiricismo,<sup>9</sup> com a introdução de conceitos como pH, ácido-basicidade, curvas de titulação e potenciais de

oxirredução. Em 1894, Wilhelm Ostwald (1853-1932) foi o primeiro a chamar a atenção para a importância da dissociação iônica e do equilíbrio químico nas práticas tradicionais da análise qualitativa.<sup>17</sup> Ainda no final do século XIX, organizou-se a análise orgânica qualitativa. O pioneirismo cabe ao químico norte-americano Samuel Parsons Mulliken (1864-1934), que publicou a 1ª edição de sua obra, *Laboratory Experiments on the Class Reactions and Identification of Organic Substances*, com a coautoria de Arthur Amos Noyes (1866-1936), em 1896.<sup>18</sup> Em 1911 surgia a primeira obra de química analítica qualitativa, em dois volumes, de autoria do químico norte-americano Julius Stieglitz (1867-1937), cujo primeiro volume continha uma teoria completa do processo.<sup>14</sup>

Já no século XX, o desenvolvimento de técnicas microanalíticas, incluindo os ensaios de toque (*spot tests*), deu novo impulso à análise qualitativa, onde os trabalhos de Fritz Feigl (1891-1971) têm grande importância. Isso levou ao desenvolvimento de novos testes, de instrumentação apropriada e de novos reagentes, especialmente orgânicos.<sup>11,12</sup> Até o início do século XX, a dimetilglioxima era um dos poucos reagentes orgânicos usados, no caso, para a detecção e determinação do níquel, sendo mais tarde também empregado para o paládio.<sup>13</sup> As técnicas microanalíticas também alcançaram a análise orgânica, com os argumentos de que suas macroanálises exigiam muito mais tempo de alunos e pesquisadores que as análises inorgânicas,<sup>19</sup> por conta da maior velocidade das reações iônicas e da maior complexidade das amostras de matéria orgânica.

A partir dos anos 1940, a análise qualitativa clássica dirigiu seu foco para a área de ensino. Como consequência, buscou-se eliminar certos reagentes tóxicos dos procedimentos analíticos então vigentes, como o sulfeto de hidrogênio e o cianeto de potássio,<sup>12</sup> substituindo-os por reagentes mais seguros aos alunos. A macroanálise foi aos poucos sendo substituída pela semimicroanálise. Sua importância na área industrial foi reduzida por conta da introdução de métodos instrumentais.<sup>13,19</sup>

Apesar de questionamentos sobre a real utilidade de um curso de análise qualitativa na graduação nos Estados Unidos,<sup>11,12,20</sup> estudos indicaram que o conteúdo desta disciplina, caracterizado por um conjunto de conhecimentos técnicos e científicos aplicados, fundamentados em conceitos e teorias da química inorgânica e da físico-química,<sup>21</sup> é tido pelo conjunto das instituições de ensino superior brasileiras como essencial e obrigatório para a formação do químico em suas diversas modalidades.<sup>12</sup> A importância da química analítica qualitativa fica demonstrada quando reações empregadas em práticas de laboratório são fundamentos para métodos quantitativos de referência. Diversos testes qualitativos ainda subsistem na área industrial, como no controle de qualidade de fármacos e outros materiais.<sup>11,19</sup>

## SEGURANÇA NO USO DE PRODUTOS QUÍMICOS

Os aspectos relacionados à periculosidade e ao manuseio de produtos químicos eram uma preocupação esporádica nos primórdios da comercialização de produtos químicos.<sup>2</sup> No início do século XX, não havia qualquer menção a respeito destes aspectos nos rótulos dos produtos, assim como não existia a preocupação de se avaliarem os riscos intrínsecos ao uso de determinados reagentes.<sup>2</sup> Por isso, as informações de segurança nem sempre eram do conhecimento pleno dos usuários. A situação começou a mudar a partir dos anos 1920 com a disponibilização de informações nos rótulos.<sup>7,8</sup> Hoje, a demanda em aplicações cada vez mais diferenciadas impulsiona o desenvolvimento de novos produtos; dessa forma, os conhecimentos a respeito da toxicologia e a interação desses produtos com o meio ambiente vêm progredindo notavelmente nos últimos anos.

A avaliação de riscos intrínsecos ao uso de um produto químico

é o processo utilizado pela comunidade científica para realizar investigações sobre a capacidade de ele causar efeitos adversos à saúde, resultantes de exposições repetidas ou frequentes.<sup>22</sup> Dentre as metodologias mais aplicadas na avaliação de risco estão as da Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento (*Organization for Economic Cooperation and Development*, OECD). Desde 1980, essa entidade publicou diversos métodos com a aprovação da comunidade científica internacional. Entretanto, mesmo com esse avanço, um levantamento realizado na década de 1990 pelo Fundo de Defesa Ambiental (*Environmental Defense Fund*, EDF – uma entidade norte-americana) indicou que muitos produtos químicos não possuíam informações toxicológicas suficientes para uma análise de avaliação de risco.<sup>22</sup>

Ainda hoje são comercializados produtos químicos com informações insuficientes no que tange à toxicidade. Dessa forma, acabam sendo utilizados sem um devido estudo que mostre características deletérias à saúde humana após exposição.<sup>2</sup>

O conhecimento da toxicologia dos produtos químicos empregados nos diversos segmentos é essencial para que um produto perigoso seja substituído por outro menos agressivo, e para proporcionar um aumento da segurança no uso deles. Com base nesse mesmo argumento, em laboratórios de ensino, procedimentos antigos caíram em desuso, substituídos por procedimentos menos perigosos.<sup>23</sup> Deve-se sempre buscar o equilíbrio entre saúde, meio ambiente e eficácia do produto. Aspectos que envolvem meio ambiente, desenvolvimento sustentável, saúde, segurança e qualidade de vida, devem ser aplicados à indústria química, atividade econômica na qual os limites legais e regulamentares devem fazer parte da rotina.<sup>24</sup>

Este trabalho teve por objetivo abordar alguns aspectos históricos relacionados a oito produtos químicos outrora utilizados em laboratórios, e que hoje foram substituídos por outros produtos, ou cujos procedimentos em que eram empregados foram substituídos por outros mais seguros, e que implicaram na troca dos reagentes utilizados. Uma pesquisa histórica foi realizada para a busca de informações sobre a obtenção de tais produtos, quais eram as suas finalidades, e porque alguns deles foram substituídos por produtos que hoje cumprem as mesmas finalidades daqueles outrora fabricados. Os reagentes estudados provêm do acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos, do Instituto de Química da UFRJ. Os reagentes selecionados possuem aspectos pitorescos que se assentam em seus nomes ou nas finalidades a que se destinavam.

## OITO PRODUTOS QUÍMICOS DO PASSADO: HISTÓRIAS E CURIOSIDADES

### Ácido pirolenhoso (vinagre de madeira)

O ácido pirolenhoso (Figura 2) é um produto obtido pela condensação dos vapores oriundos da pirólise de biomassa lignocelulósica. A pirólise pode ser lenta ou rápida. A pirólise lenta é o método mais tradicional, e se caracteriza por taxas de aquecimento mais baixas, e maiores tempos de residência da fase gasosa no reator com relação à pirólise rápida. Entretanto, essa última vem ganhando espaço devido aos maiores rendimentos na obtenção do ácido pirolenhoso.<sup>25,26</sup>

Durante a pirólise, o material vegetal é convertido em carvão e uma fase gasosa, composta de vapor d'água, alcatrão e compostos orgânicos voláteis, entre outros gases. Parte dessa fase gasosa é condensada, dando origem a um líquido aquoso (extrato pirolenhoso) cuja coloração pode variar de amarelo claro a marrom escuro, de acordo com a natureza da biomassa.<sup>27,28</sup> O extrato pirolenhoso consiste em três fases: óleos vegetais e água (10%), ácido pirolenhoso (60 a 75%) e alcatrão (20-30%). O processo de purificação do ácido

pirolenhoso ocorre por sedimentação, em um período de repouso que pode variar de 3 a 6 meses.<sup>25,27</sup> A proporção relativa entre as três fases varia em função da temperatura, dos tipos de processo, de material processado e de equipamento.<sup>27</sup> A variedade de materiais vegetais que pode ser empregada no processo é ampla. A literatura relata materiais tão diversos tais como eucalipto, bambu, resíduos agrícolas como bagaço de cana, ou ainda cascas de oleaginosas.<sup>25,28</sup>

O alcatrão contém hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), que são substâncias reconhecidamente cancerígenas.<sup>27,29</sup> A produção e o controle de qualidade do ácido pirolenhoso devem ser criteriosos para a obtenção de um produto seguro e de boa qualidade, com rígido controle regulatório. O ácido pirolenhoso é produzido e comercializado no Brasil sem passar por um controle de qualidade.<sup>29</sup>



**Figura 2.** Amostra de ácido pirolenhoso (*acide pyrolygneux*), procedência alemã, 1922. Após quase um século, restou apenas um resíduo viscoso escuro no fundo do frasco. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos

O ácido pirolenhoso contém de 80 a 90% v/v de água,<sup>25</sup> O extrato é ácido e contém mais de 200 componentes, incluindo ácidos orgânicos, fenóis, aldeídos, álcoois, cetonas, piranos, furanos e compostos polifenólicos.<sup>26,30</sup> O ácido acético é o composto predominante.<sup>25,27,30</sup> Compostos fenólicos conferem ao produto um odor característico de fumaça.<sup>25</sup>

A fabricação e a utilização do ácido pirolenhoso são práticas antigas. Há relatos do uso desse extrato na China e na Índia há milênios para cura de doenças.<sup>27</sup> No século XIX, o ácido pirolenhoso era usado na fabricação de acetato de sódio, empregado no processo de tingimento de tecidos. Na época, essa era uma forma mais econômica de obtenção de ácido acético. Em 1841, na Inglaterra havia oito plantas de produção de ácido pirolenhoso.<sup>31</sup>

No Japão, o ácido pirolenhoso é utilizado desde longa data na agricultura, como fertilizante do solo, agente antifúngico e antibacteriano, agente esterilizante e desodorizante.<sup>27,29,32</sup> A literatura é vasta com relação ao uso do ácido pirolenhoso na agricultura. Ele vem ganhando atenção em pesquisas relacionadas à agricultura sustentável devido às propriedades que possui, e vem se tornando um substituto promissor para os pesticidas sintéticos.<sup>25,33</sup> Porém, os dados a respeito dos impactos ambientais causados pelo seu uso são escassos.<sup>29</sup>

Atualmente, os extratos pirolenhos também são utilizados na indústria alimentícia como aditivos saborizantes e antioxidantes.<sup>25,30</sup> As atividades antimicrobiana e antioxidante do ácido pirolenhoso estão relacionadas ao alto teor de ácidos orgânicos e compostos fenólicos.<sup>26,30</sup>

O ácido pirolenhoso era usado em práticas laboratoriais de destilação fracionada, para separação da fração aquosa e do alcatrão.<sup>34</sup> Para se obter um produto incolor, eram necessárias duas ou mesmo mais destilações. Tais práticas saíram da rotina laboratorial por conta

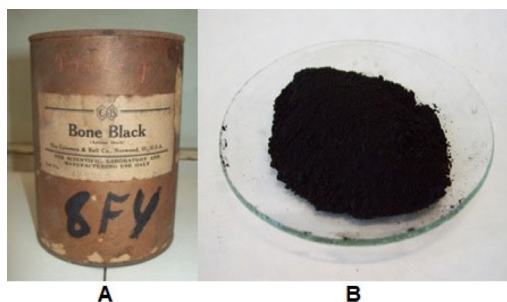
da dificuldade em limpar a vidraria após alguns usos e da variabilidade dos resultados conforme a qualidade da amostra empregada.<sup>34</sup> Outro emprego relatado era como amostra para análise orgânica, na detecção e quantificação de metanol, acetona e ácido acético.<sup>35,36</sup>

### Carvão animal

O carvão animal (Figura 3), também conhecido como carvão de ossos, ou ainda, negro de osso, é um material obtido da carbonização de ossos de animais, na ausência de oxigênio em temperatura entre 500-700 °C, com tempo de residência entre 2-6 h.<sup>37-39</sup> Esse material é um dos mais antigos tipos de pigmento conhecidos pelo homem.<sup>39,40</sup> De um modo geral, é composto por 80-90% em massa de fosfato de cálcio (hidroxiapatita) e cerca de 10% de carbono (amorfo).<sup>41,42</sup> Possui baixíssimos teores de HPAs, razão pela qual em 2008 uma empresa norte-americana requisitou a utilização desse pigmento como aditivo na fabricação de produtos cosméticos para maquiagem. A *Food & Drug Administration* (FDA) concluiu que o pigmento continha níveis de HPAs em conformidade (até 5 mg kg<sup>-1</sup>), e que o uso do produto não apresentaria riscos à saúde humana.<sup>39</sup>

Devido às suas características adsorventes, estudos recentes indicam o produto como alternativa para o tratamento de água potável (remoção de excesso de íons fluoreto) e de efluentes (remoção de íons metálicos e moléculas orgânicas).<sup>37,38,41,43-45</sup> Por ser rico em cálcio e fósforo, pode ser empregado como fertilizante.<sup>46,47</sup> Esse último uso não é recente, pois há relatos dessa aplicação desde o século XIX.<sup>47</sup>

Publicações da primeira metade do século XX relatam o uso do carvão animal na terapêutica humana. Em 1933, Lucas e Henderson<sup>48</sup> fazem referência ao uso de suspensões de carvão animal para tratar casos de envenenamento por fósforo, morfina e arsênio. Além disso, o tratamento também foi eficaz em casos de gastroenterite, diversas afecções com processos infecciosos e inflamatórios e no tratamento de doenças da pele.<sup>49,50</sup>



**Figura 3.** A: Embalagem original contendo carvão animal. Fabricante: The Coleman & Bell Co. (Estados Unidos), 1941. B: porção do material em vidro de relógio. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos

Também há relatos de que o uso endovenoso poderia trazer riscos à saúde. Em testes com animais foi verificado que as injeções endovenosas de carvão ocasionavam um acúmulo do produto em vários órgãos, causando lesões vasculares, com hemorragias, e processos inflamatórios e degenerativos em diversos tecidos.<sup>50</sup> Em 1936 foi relatado um caso fatal de embolia pulmonar, que ocorreu logo após a administração endovenosa de carvão em uma paciente com infecção puerperal.<sup>51</sup>

O carvão de ossos é amplamente empregado no refino do açúcar.<sup>37,42,52</sup> As primeiras aplicações para esse fim tiveram início na década de 1810. Nessa época, o carvão era preparado a partir de ossos recolhidos nas cidades, particularmente em Paris, onde o consumo de carne era muito grande, e até ossos de galinha também eram aproveitados.<sup>53</sup> Hoje, o carvão animal é considerado um produto

ambientalmente amigável, pois é produzido a partir dos resíduos ósseos provenientes da indústria de carnes.<sup>38</sup>

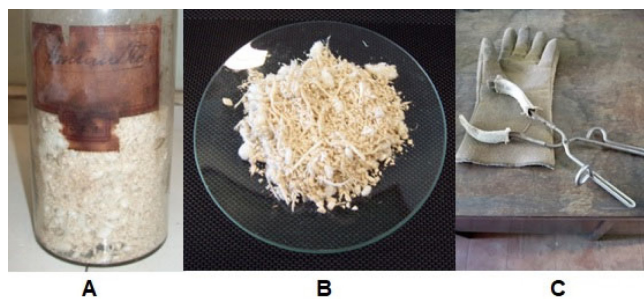
O seu emprego em laboratório no passado se relacionava às suas propriedades adsorventes. Era um item de primeiros socorros, antídoto para envenenamento por arsênio e antimônio. Em experimentos, servia para remoção de colorações marrons em soluções devidas a compostos orgânicos, e retenção de íons inorgânicos de soluções aquosas.<sup>54-56</sup> São aplicações muito próximas das do carvão ativado hoje em dia.<sup>57</sup>

### Amianto (asbesto)

Amianto (ou asbesto) (Figura 4) é a designação para o conjunto de fibras minerais formadas por dois grupos de silicatos: anfíbolio e crisotila. Essas fibras minerais apresentam grandes resistências mecânica e química, baixa condutividade térmica e elétrica, boa flexibilidade (principalmente a crisotila), além de proporcionar um bom isolamento acústico.<sup>58,59</sup> Essas são propriedades atrativas para vários segmentos e impulsionaram o seu uso.

A palavra asbesto é de origem grega e significa indestrutível. Na Grécia Antiga essa fibra mineral era utilizada na confecção de mortalhas, permitindo assim o recolhimento das cinzas de corpos nas piras funerárias após a cremação.<sup>60</sup>

A exploração e produção para usos comerciais se iniciaram no século XIX, na Rússia e no Canadá, para uso em indústrias têxteis.<sup>58,60</sup> Desde então a utilização industrial do amianto foi ampliada devido às suas propriedades e ao baixo custo de extração.<sup>60</sup> Para seu uso industrial e comercial são listadas mais de 3 mil aplicações em diversos setores, tais como: construção civil (telhas, caixas d'água, revestimentos, isolamentos térmicos e acústicos etc.), setor automobilístico (lonas e pastilhas de freio, revestimentos de discos de embreagem etc.), setor têxtil (fabricação de tecidos e vestimentas especiais, dentre outras aplicações)<sup>59,61</sup> (Figura 4C).



**Figura 4.** A: Frasco contendo amianto. Fabricante: não identificado, década de 1930. B: porção do material em vidro de relógio. C: dois itens de laboratório contendo amianto: luva e pinça. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos

Atualmente os principais produtores mundiais são Rússia, Cazaquistão, China e Brasil.<sup>62,63</sup> O consumo mundial diminuiu de 2 milhões de toneladas em 2010 para aproximadamente 1 milhão nos últimos anos.<sup>62</sup> O uso do anfíbolio foi descontinuado e a produção mundial hoje é voltada para a crisotila. Entretanto, com a mobilização pela proibição do uso do amianto, até mesmo a crisotila já foi banida em mais de 60 países até o momento.<sup>63</sup> No Brasil, a Lei Federal 9.055/1995 permitia a extração, industrialização, utilização e comercialização somente do amianto da variedade crisotila. Em 2017, o Supremo Tribunal Federal julgou ser inconstitucional o artigo 2º dessa Lei;<sup>62,63</sup> entretanto, em meio a impasses e incertezas, as fibras minerais ainda continuam sendo produzidas no município de Minaçu – GO, de onde é proveniente toda a produção nacional.<sup>59,63</sup>

Os efeitos deletérios do amianto são conhecidos desde a

Antiguidade. Heródoto (485-420 a.C.) já relatava casos de doenças pulmonares, com altas taxas de mortalidade, em trabalhadores encarregados de confeccionar mortalhas de amianto.<sup>60,64</sup> Entretanto, as evidências clínicas dos males causados surgiram somente no início do século XX, quando se fez a primeira descrição científica da asbestose. Com isso, ela passou a ser reconhecida como uma doença ocupacional, e cada vez mais casos eram descritos em países industrializados.<sup>60,65</sup> A asbestose é uma fibrose pulmonar, doença crônica, causada pela inalação da poeira oriunda do amianto. Além disso, a exposição aos diferentes tipos de fibras de amianto está relacionada com o aumento na incidência de casos de câncer de pulmão e no trato gastrointestinal, e de mesoteliomas pleural e peritoneal.<sup>61</sup>

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (*International Agency for Research on Cancer*, IARC) classifica o amianto, em todas as suas variedades, como cancerígeno para o homem (grupo 1).<sup>61</sup> Não há limite de tolerância à exposição para os agentes cancerígenos e, dessa forma, essas fibras minerais devem ser substituídas. Outros materiais que podem substituir o amianto em variadas aplicações incluem materiais fibrosos (fibras de carbono, de celulose, de vidro), polímeros orgânicos (polietileno, polipropileno e politetrafluoretileno), minerais não fibrosos (silicato de cálcio, sílica, talco), entre outros.<sup>62</sup>

Nos laboratórios de química, o amianto era outrora empregado na confecção de equipamentos e objetos para manuseio de materiais em altas temperaturas, como telas para aquecimento com chama, cadinhos, luvas e pinças (Figura 4C). As “telas de amianto” eram confeccionadas a partir de uma malha de arame com um disco de amianto ao centro. Apesar de o utensílio ainda ser conhecido por este nome, o amianto foi substituído por outros materiais refratários alternativos, conforme já citado.

### Tornassol sólido

O tornassol sólido (Figura 5) era um indicador utilizado na avaliação do pH de soluções aquosas. Indicadores são substâncias capazes de mudar sua coloração de acordo com as características físico-químicas do meio em função de diversos fatores, tais como pH, potencial elétrico, complexação com íons metálicos e adsorção em sólidos.



**Figura 5.** Tornassol azul sólido (para indicação de pH de soluções ácidas). Fabricante não identificado, origem francesa, década de 1920. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos

Os métodos mais empregados para a determinação do pH de soluções aquosas são os colorimétricos ou potenciométricos. No passado, maior parte destas medições eram realizadas a partir dos indicadores colorimétricos. Hoje, com o maior conhecimento da instrumentação eletrônica, os métodos potenciométricos são preferencialmente empregados nas rotinas dos laboratórios de análises químicas.<sup>66</sup> Os indicadores ácido-base, ou ainda indicadores de pH,

são ácidos ou bases orgânicos fracos, e apresentam cores diferentes para suas formas protonadas e desprotonadas.

No século XVII, Robert Boyle observou a mudança de coloração de extratos de plantas em determinadas condições experimentais de pH.<sup>10,67</sup> Ensaios foram realizados com papéis embebidos com extratos de flores, como a rosa e a violeta, em meio de pH variável com vinagre, e assim, foram desenvolvidos os primeiros sistemas indicadores de pH.<sup>10,67</sup> Com essas observações vários indicadores naturais foram descobertos, e seu uso se tornou frequente. Mais tarde, passaram a ser aplicados em medidas quantitativas de acidez por análise volumétrica.<sup>10,67</sup> Os extratos mais utilizados naquela época eram os de violeta e de um líquen, *Heliotropium tricoecum*, também conhecido como “litmus” (do inglês) e “tournesol” (do francês), daí o termo tornassol em português.<sup>67</sup> Atualmente o grande uso desses indicadores naturais é para fins didáticos, como é o exemplo do extrato de repolho roxo.<sup>10,68</sup>

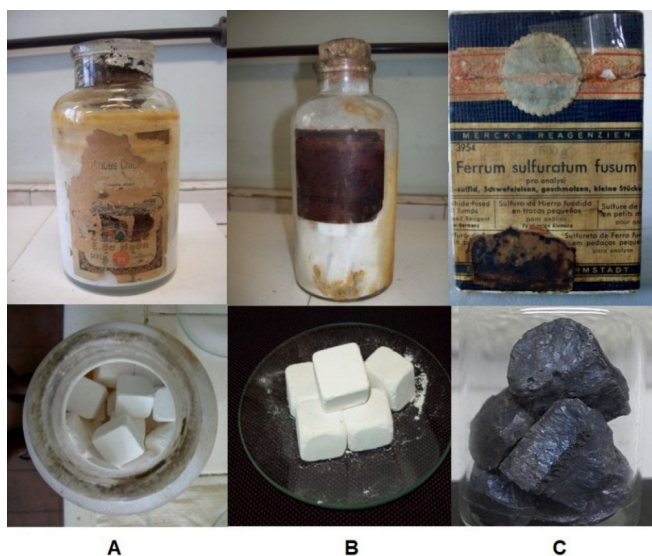
O tornassol (litmato de cálcio) foi o primeiro indicador de pH comercializado e pode ser considerado um grande exemplo da evolução no emprego de reagentes químicos.<sup>7,66</sup> Inicialmente, esse reagente era sólido (*lackmus* sólido), conforme ilustrado na Figura 5, e era comercializado em grãos na cor vermelha (ácida) ou azul (alcalina). O produto era obtido a partir de diversas fontes, como os líquens já mencionados, e certos tipos de crustáceos (*lackmus kaufish*), existentes na região da Holanda.<sup>7,66</sup> No procedimento experimental, adicionava-se a uma amostra da solução o tornassol sólido. A mudança de cor (vermelho – azul ou vice-versa) indicava a faixa de pH (alcalina ou ácida, respectivamente). Se os dois tornassóis se mantivessem inalterados, a solução era neutra (pH 7 a 25 °C). A grande dificuldade na utilização do tornassol sólido era a avaliação do resultado para soluções coloridas. Nos anos 1930, já havia uma alternativa ao tornassol sólido: a tintura de tornassol (*lackmus tinktur*).<sup>66</sup> O pH era verificado pelo gotejamento do indicador na solução até o aparecimento de uma coloração constante; entretanto, isso não resolvia o problema para soluções coloridas. A impregnação dessa tintura em papel foi o que viabilizou o uso desse indicador com interpretação confiável,<sup>66</sup> fazendo com que o tornassol sólido desaparecesse dos laboratórios. Até hoje os papéis de tornassol são comercializados e muito usados na área de ensino, ou quando não é necessário uma precisão rigorosa na avaliação do pH.

### Cubos de cloro, cubos de ácido sulfuroso e sulfeto ferroso em pedaços

Estes reagentes (Figura 6) representam uma classe de produtos outrora muito usados em laboratórios de química. Tais produtos serviam para gerar gases em um dispositivo conhecido como aparelho de Kipp, concebido por Petrus Jacobus Kipp (1808-1864) em 1844. O dispositivo surgiu a partir dos estudos que Kipp fez sobre a detecção de arsênio em fígados e rins de coelhos. Ele usou um gerador concebido por James Marsh (1794-1846) para produção de hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>).<sup>69</sup> Porém, era difícil manter a geração e o fluxo do gás com o uso do equipamento de Marsh, o que fez Kipp desenvolver um novo gerador, que acabaria tomando seu nome.<sup>70</sup>

O aparelho de Kipp é um instrumento concebido para o preparo de pequenos volumes de gases, adequando-se à escala de laboratório.<sup>71</sup> Seus usos mais comuns são na preparação de sulfeto de hidrogênio mediante reação de ácido clorídrico com sulfeto ferroso, na preparação de dióxido de carbono a partir da reação de ácido clorídrico com carbonato de cálcio, e de gás hidrogênio por meio da reação de ácido clorídrico com um metal menos nobre que o hidrogênio na série de potenciais (zinco, magnésio, ferro etc.).<sup>72</sup> Conforme a Figura 7, o aparelho de Kipp consiste em três seções interconectadas em um arranjo vertical. O reagente sólido (FeS,

CaCO<sub>3</sub> etc.) é colocado no compartimento central, o qual contém aberturas em sua base (menores que o tamanho do sólido) que o conectam com o compartimento inferior. O ácido é inserido no compartimento superior, aberto à pressão do laboratório. Um tubo se estende desse compartimento ao inferior. O ácido desce por esse tubo, transbordando para o compartimento central por meio de suas aberturas na base. É onde se dá a geração do gás. No compartimento central há um tubo com uma válvula que permite a saída do gás produzido. Quando essa válvula está fechada, a pressão do gás no compartimento central aumenta, empurrando o ácido de volta ao compartimento superior pelo tubo, até que o contato entre os reagentes cesse, interrompendo a geração do gás. A solução aquosa contendo o outro produto da reação permanece no compartimento inferior, normalmente provido de rolha para esvaziamento periódico do mesmo. Mediante substratos sólidos adequados, em um aparelho de Kipp era possível produzir SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, HCN, H<sub>2</sub>Se e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, dentre outros gases.<sup>69-73</sup> Essa prática era muito conveniente na química experimental do final do século XIX e início do XX.<sup>74</sup>



**Figura 6.** A: “cubos de cloro”. Fabricante: E. de Haën (Alemanha), 1928. B: “cubos de ácido sulfuroso”. Fabricante: Merck (Alemanha), 1929. C: sulfeto de ferro(II). Fabricante: Merck (Alemanha), 1954. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos



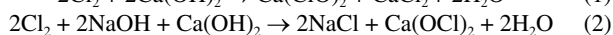
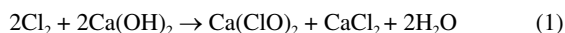
**Figura 7.** Aparelho de Kipp em formato próximo à versão inicial proposta por seu inventor, ca. 1910. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos

Assim, o aparelho de Kipp se tornou extremamente popular em laboratórios;<sup>75</sup> versões que podiam ser produzidas a baixo custo por estudantes para uso individual foram propostas.<sup>74</sup> Sua popularidade atravessou todo o século XX, principalmente por conta da geração

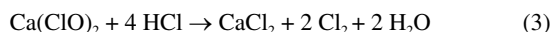
de H<sub>2</sub>S para a clássica marcha de cátions dos grupos II e III da análise qualitativa.<sup>73</sup> Os cátions do grupo II precipitam como sulfetos insolúveis em meio ácido, são eles: Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, As<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup> e Sn<sup>4+</sup>. Os cátions do grupo III formam sulfetos (ou hidróxidos) em meio alcalino amoniacal, são eles: Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>.

Por conta de problemas de segurança e higiene no laboratório, o aparelho de Kipp teve seu uso reduzido a partir dos anos 1950.<sup>76</sup> De um modo geral, parte do gás produzido nos experimentos acabava ficando retido no aparelho, podendo ser liberado aos poucos, quando fora de uso, ou durante a limpeza do mesmo, elevando o risco de a concentração do gás ficar acima dos limites estabelecidos pela legislação (Anexo 11 da Norma Regulamentadora 15), como foi reconhecido para o caso do Cl<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub>S, tornando o trabalho insalubre.<sup>76,77</sup>

Os “cubos de cloro” (Figura 6A) eram à base de hipoclorito de cálcio, Ca(ClO)<sub>2</sub>. O Ca(ClO)<sub>2</sub> foi produzido pela primeira vez em 1790, mediante reação entre cloro molecular e hidróxido de sódio, representado de forma simplificada na reação (1). Atualmente ainda é obtido por esse método, mas uma parte considerável da produção emprega o processo representado (também de forma simplificada) pela reação (2).<sup>78</sup>

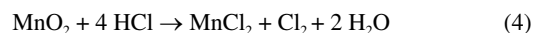


No aparelho de Kipp os cubos de Ca(ClO)<sub>2</sub> sofriam a ação de uma solução aquosa de HCl:



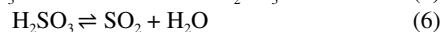
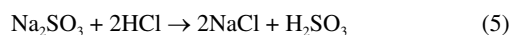
Derivados clorados são utilizados para o tratamento de água de abastecimento público, na indústria química, para desinfecção de equipamentos, utensílios, áreas industriais e residências. Os derivados clorados inorgânicos mais comumente empregados para esta função são o cloro molecular e os hipocloritos de sódio e de cálcio.<sup>79,80</sup> Derivados orgânicos como os cloroisocianuratos também podem ser empregados alternativamente.<sup>81</sup>

Hoje, o reagente hipoclorito de cálcio é comercializado na forma granulada, diferente do produto da Figura 6A. O produto com ação desinfetante contém um teor de cloro ativo entre 60-70%.<sup>81</sup> O cloro molecular pode ser produzido em pequenas quantidades no laboratório<sup>82</sup> por meio da reação a seguir,



prática usada para o estudo dos halogênios em disciplinas de química geral experimental dos cursos oferecidos pelo Instituto de Química da UFRJ há mais de 50 anos.

Os cubos para preparação de ácido sulfuroso (Figura 6B) eram à base de sulfito de sódio, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, e utilizados para obtenção de dióxido de enxofre em meio aquoso (SO<sub>2(aq)</sub>), também chamado de ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). O SO<sub>2</sub> é obtido através da reação de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> com ácido clorídrico em excesso,<sup>83</sup> de acordo com as equações abaixo:



O baixo custo, a eficiência e a versatilidade fazem com que o íon sulfito tenha diversas aplicações: agente redutor na metalurgia, desinfetante, branqueador, entre outras.<sup>84,85</sup> Suas propriedades redutoras respondiam pelo amplo emprego em práticas laboratoriais no passado.<sup>15</sup> Seu uso na indústria alimentícia é notável, servindo como

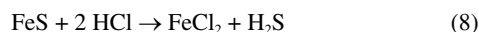
conservante para diversos tipos de alimentos tais como vinhos, sucos industrializados, frutas e hortaliças desidratadas, embutidos etc.<sup>86,87</sup>

Assim como ocorre para o  $\text{Cl}_2$ , o  $\text{SO}_2$  também pode tornar o ambiente de trabalho insalubre. O gás possui um odor pungente, e é extremamente irritante e corrosivo quando entra em contato com mucosas. Sob altos níveis de exposição há risco de agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares.<sup>84</sup> Hoje encontram-se disponíveis soluções aquosas de  $\text{SO}_2$  a 6 % m/v ou cilindros de  $\text{SO}_2$  no lugar dos antigos cubos.

O sulfeto de ferro(II) (Figura 6C) é produzido pela reação direta dos elementos a quente:

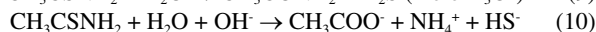


Ele reage com ácidos minerais não oxidantes como o clorídrico:



Como o grau de pureza desse reagente não era necessariamente “para análise”, o sulfeto de ferro(II) podia conter impurezas, o que se refletia na presença de outros produtos gasosos.<sup>71,73</sup> Às vezes, a pirrotita, um mineral ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), era usada como substrato.<sup>88</sup> Era frequente a produção indesejada de um resíduo negro no compartimento central do aparelho de Kipp, indicando uma reação incompleta do  $\text{FeS}$ . Esse resíduo era composto por enxofre elementar e sulfetos de ferro que não reagem prontamente com  $\text{HCl}$ .<sup>88</sup>

No Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UFRJ, o uso do aparelho de Kipp para geração de  $\text{H}_2\text{S}$  nas aulas de análise qualitativa foi descontinuado em 1998, sendo substituído pela precipitação homogênea dos sulfetos a partir de uma solução aquosa de tioacetamida, proposta em 1949 para eliminar o mau cheiro do  $\text{H}_2\text{S}$  nos ambientes laboratoriais e substituir um gás tóxico por um reagente sólido de manipulação mais segura.<sup>20,89</sup> A tioacetamida também se adaptou bem à escala de microanálise.<sup>20</sup> É um modo de produção de  $\text{H}_2\text{S}$  em meio homogêneo. A tioacetamida se hidrolisa em meio ácido e alcalino de acordo com as reações a seguir:<sup>89</sup>



Isso, porém, não significa que a tioacetamida seja de baixa toxicidade ao homem: foram relatadas propriedades cancerígenas, hepatotóxicas e mutagênicas, sendo recomendado o uso limitado em ambientes de sala de aula.<sup>14,90</sup> A pergunta que fica é: o que é mais seguro? Manipular um sólido (e sua solução) cancerígeno ou um gás extremamente tóxico que não pode ser contido uma vez liberado no ambiente laboratorial?

### Bálsamo do Canadá

Os bálsamos são compostos principalmente por materiais resinosos e óleos essenciais, mas também contêm álcoois, ésteres e alguns ácidos aromáticos. Diversas classes de bálsamos são utilizadas em perfumaria e farmácia, e também como matérias-primas para fins técnicos, por exemplo, na preparação de vernizes.<sup>91</sup>

O bálsamo do Canadá (Figura 8) é extraído da casca de árvores coníferas conhecidas como *Abies balsamea*, abundantes nas florestas do Canadá e nas regiões do norte dos Estados Unidos.<sup>91,92</sup> A resina tem uma cor amarelada e consistência parecida com o mel, em contato com o ar ela resseca progressivamente, ficando dura e transparente. Possui odor aromático, e contém aproximadamente 25% de óleo essencial, composto por mono e sesquiterpenos, como por exemplo  $\beta$ -pineno, limoneno, cariofileno.<sup>91,93</sup> Não cristaliza com o tempo, razão pela qual

suas propriedades ópticas se mantêm, mas tem baixa resistência ao calor e solventes orgânicos.<sup>94</sup>



**Figura 8.** Bálsamo do Canadá. Fabricante: The Coleman & Bell Co. (Estados Unidos), década de 1940. Acervo do Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos

Até o século XVIII persistia o mito de um bálsamo “original”, que possuía propriedades curativas extraordinárias. Esse óleo era conhecido desde tempos imemoriais, com citação em escritos bíblicos. Atualmente se sabe que essa especiaria possui características e propriedades similares a outras matrizes resinosas e oleosas, e posteriormente o nome “bálsamo” foi generalizado.<sup>95</sup>

O bálsamo do Canadá é empregado principalmente em microscopia, devido à sua transparência, e ao seu índice de refração (1,53) próximo ao do vidro.<sup>91,96</sup> A microscopia óptica é aplicada no exame de espécimes atendendo à diversas áreas como medicina, botânica, parasitologia, microbiologia, química, entre outras.

Na montagem de lâminas para uso na microscopia o material devia ser depositado em uma lâmina de vidro e coberto com uma lamínula, e precisava estar imerso em um meio de preservação, que também garantia a união da lamínula com a lâmina.<sup>96,97</sup> Vários meios de preservação e fixação (“óleos de imersão”) eram empregados nas preparações microscópicas, e dentre eles, o bálsamo do Canadá era o mais usado.<sup>96,97</sup>

O estudo de produtos cristalizados em experimentos de laboratório foi uma prática muito corrente no ensino da química.<sup>98,99</sup> No início do século XIX, o microscópio óptico era usado para identificar cores de amostras que não eram distinguíveis a olho nu, pois era um critério muito usado para elucidar a natureza de um material desconhecido naquele tempo.<sup>14</sup> Na segunda metade desse século, o microscópio passou a ser realmente usado como instrumento analítico.<sup>12</sup> A análise química microscópica (elementos e seus compostos) teve como personagem central Theodor Heinrich Behrens (1843-1905): em um livro publicado em 1894, Behrens descreveu as propriedades dos cristais de 59 elementos da Tabela Periódica;<sup>12</sup> essa análise manteve-se relevante nas primeiras décadas do século XX, com obras bastante completas que abrangiam um universo maior que o trabalhado por Behrens.<sup>100</sup>

O bálsamo do Canadá também é utilizado na montagem do prisma de Nicol<sup>101,102</sup> criado em 1828 pelo físico escocês William Nicol (1768-1851). O prisma é constituído por duas metades de um romboedro de uma variedade de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), também chamada de espato da Islândia, unidas pela diagonal com o bálsamo do Canadá. O prisma atua como um polarizador dividindo o feixe incidente em dois feixes polarizados em ângulos diferentes: plano perpendicular e plano paralelo ao feixe de incidência.<sup>101,102</sup>

O bálsamo do Canadá vem sendo substituído por meios de montagem alternativos, de fácil obtenção e mais economicamente viáveis.<sup>96,97</sup> Esses meios consistem em formulações sintéticas, alguns com propriedades semelhantes ao bálsamo do Canadá, e comercializados por diversos fabricantes como bálsamo do Canadá sintético.

## CONCLUSÕES

A época em que os reagentes de laboratório examinados neste trabalho foram produzidos (décadas de 1920-1930) reflete os empregos que os mesmos tinham na área industrial e em outros segmentos economicamente ativos, e os experimentos correntes na prática laboratorial, perfis que vinham desde o final do século XIX. Ao ampliar a visão para além do caráter utilitarista, especialmente quando do direcionamento da análise qualitativa para a área do ensino de química, esses reagentes se mostraram inadequados por razões de insuficiência de desempenho, segurança, alteração da concepção dos experimentos em que eram usados, troca de procedimentos experimentais, e a opção por reagentes de mais fácil obtenção e mais viáveis economicamente. Porém, o fato de um dado produto ter desaparecido das práticas laboratoriais de química não significa que o mesmo tenha perdido sua importância industrial ou em outras áreas da ciência, como a farmácia e a engenharia.

Produtos e procedimentos mais eficientes, seguros e menos impactantes ao meio ambiente são hoje eixos do desenvolvimento de novas propostas para as áreas industrial e de ensino. A química é uma área do conhecimento na qual nada está pronto e acabado, mas sim em constante evolução. Essa evolução nos permite entender que o que parecia bem estabelecido no passado, pode revelar-se inadequado ou mesmo perigoso à saúde e/ou ao ambiente face ao avanço do conhecimento. Aprender com as experiências do passado desenvolve um espírito crítico e um comportamento em laboratório mais comprometido com a higiene e a segurança ocupacional, sem perder de vista o horizonte de aprendizado que a química analítica qualitativa oferece.

Talvez valha a pena lembrar da famosa citação de Louis Plack Hammet (1894-1987), escrita há mais de 90 anos, mas que permanece atual:<sup>103</sup>

A coisa mais valiosa a ser obtida na educação científica é a capacidade de descobrir coisas por meio de experimentos. Experimentos descritivos cujos resultados podem ser preditos por referência a um livro-texto não são bons exemplos de método científico, e é exatamente para os alunos mais inteligentes que eles são mais cansativos... É a grande virtude da química analítica, como instrumento de ensino, estabelecer problemas que só podem ser respondidos por experimentação.

## REFERÊNCIAS

- Strathern, P.; *O Sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da Química*, Zahar: Rio de Janeiro, 2002.
- Pimentel, L. C. F.; Chaves, C. R.; Freire, L. A. A.; Afonso, J. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1138.
- Maar, J. H.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 709.
- Hudson, J.; *The History of Chemistry*, Chapman & Hall: New York, 1992.
- Antunes, A. M. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1987.
- Oliveira, L. H. M.; Carvalho, R. S.; *Revista Ponto de Vista* **2006**, *3*, 27.
- Afonso, J. C.; Aguiar, R. M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 837.
- Moraes, M. A. B.; Afonso, J. C.; Gomes, L. M. B.; *Rev. Quim. Ind.* **2015**, *746*, 27.
- Senise, P.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 257.
- Terra, J.; Rossi, A. V.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 166.
- Alvim, T. R.; Andrade, J. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 168.
- Andrade, J. C.; Alvim, T. R.; *Chemkeys* **2009**, *9*, 9643.
- Jensen, W. B.; *Educ. Quim.* **2017**, *28*, 217.
- McCrone, W.C.; *Microsc. Today* **1996**, *4*, 16.
- Clowes, F.; Coleman, J. B.; *Elementary Qualitative Analysis*, J. and A. Churchill: Londres, 1894.
- Araújo, J. E.; *Reconhecimento de Saes – Tabellas Organizadas*, Typographia Mattoso: Juiz de Fora, 1897.
- Ostwald, W.; *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie: Elementar Dargestellt*, Engelmann: Leipzig, 1894.
- Adams, D. L.; *Bull. Hist. Chem.* **1999**, *24*, 16.
- Foulke, D. G.; Schneider, F.; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1938**, *10*, 104.
- Jensen, W. B.; *Educ. Quim.* **2017**, *28*, 225.
- Andrade, J. C.; Alvim, T. R.; *Chemkeys* **2009**, *9*, doi.org/10.20396/chemkeys.v0i9.9646.
- Sanchez, C.; Nascimento, E. S.; *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **2005**, *41*, 415.
- Johnstone, A. H.; *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 701.
- Antunes, A. M. S.; Menezes, R. P. B.; *Quim. Nova* **2005**, *28* (Suplemento), S100.
- Grewal, A.; Abbey, L.; Gunupuru, L. R.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *135*, 152.
- Suresh, G.; Pakdel, H.; Rouissi, T.; Brar, S. K.; Fliss, I.; Roy, C.; *Biotechnol. Res. Innov.* **2019**, *3*, 47.
- Campos, A. D.; *Técnicas para Produção de Extrato Pirolenhoso para Uso Agrícola. Circular Técnica 65*, EMBRAPA: Pelotas, 2007.
- Mathew, S.; Zakaria, Z. A.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2015**, *99*, 611.
- Souza, J. B. G.; Ré-Poppi, N.; Raposo Jr., J. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 610.
- Jahanban-Esfahlan, A.; Amarowicz, R.; *RSC Adv.* **2018**, *8*, 22376.
- Morris, P. J. T.; Russell, C. A.; *Archives of the British chemical industry 1750-1914: a handlist*, British Society for the History of Science: Londres, 1988.
- Tiilikkala, K.; Fagnäs, L.; Tiilikkala, J.; *Open Agric.* **2010**, *4*, 111.
- Browning, S.; Lawrence, T.; Joshi, C.; Seay, J.; *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2020**, *39*, ee13312.
- Belinger, E.; *Hardwood-Distillation Industry*, The Forest Products Laboratory & The U.S., Department of Agriculture – Forest Service: Madison, 1956.
- Grotlich, V. E.; *Ind. Eng. Chem.* **1920**, *12*, 1183.
- Darrim, M.; *Ind. Eng. Chem.* **1915**, *7*, 929.
- Choy, K. K. H.; McKay, G.; *Environ. Int.* **2005**, *31*, 845.
- Alkurdi, S. S. A.; Al-Juboori, R. A.; Bundschuh, J.; Hamawand, I.; *Environ. Int.* **2019**, *127*, 709.
- Ebonex bone black in cosmetics, *Focus on Pigments* **2008**, *3*, 6.
- Rangel, M. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2009.
- Bennett, M. C.; Abram, J. C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *23*, 513.
- Vu, T.; LeBlanc, J.; Chou, C. C.; *J. Food Eng.* **2020**, *264*, 109682.
- Delgadillo-Velasco, L.; Montoya, V. H.; Cervantes, F. J.; Montes-Morán, M. A.; Lira-Berlanga, D.; *J. Environ. Manage.* **2017**, *201*, 277.
- Choy, K. K. H.; Ko, D. C. K.; Cheung, C. W.; Porter, J. F.; McKay, G.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 284.
- Jia, P.; Tan, H.; Liu, K.; Gao, W.; *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1903; Azevedo, J. C. V.; Valverde, S. A.; Mesquita, P. L.; *Braz. J. Develop.* **2020**, *6*, 14394.
- Zimmer, D.; Kruse, J.; Siebers, N.; Panten, K.; Oelschläger, C.; Warkentin, M. Hu, Y.; Zuin, L.; Leinweber, P.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *643*, 145.
- Mattar, E. P. L.; Frade Júnior, E. F.; de Oliveira, E.; *Pesqui. Agropecu. Trop.* **2014**, *44*, 65.
- Lucas, G. H. W.; Henderson, V. E.; *Can. Med. Assoc. J.* **1933**, *29*, 22.
- St. Jacques, E.; *Can. Med. Assoc. J.* **1934**, *31*, 168.
- Rotberg, A.; *Rev. Bras. Leprologia* **1936**, *IV*, 163.
- Demarez, R.; *Presse Med.* **1936**, *51*, 1037.
- Brown, J. M. D.; Bemis, W. A.; *Ind. Eng. Chem.* **1934**, *26*, 918.
- On the preparation and uses of the animal charcoal, known, usually, under the name of ivory-black, or bone-black, and especially on its use in refining sugar. *J. Franklin Inst.* **1828**, *6*, 80.



54. Hassler, J. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1940**, *32*, 640.
55. Rice, E. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31*, 1516.
56. Scott, R. D.; Kimberly, A. E.; Van Horn, A. L.; Ey, L. F.; Waring, F. H.; *J. Am. Water Works Ass.* **1937**, *29*, 9.
57. Heidarinejad, Z.; Dehgjani, M. H.; Heidari, M.; Javedan, G.; Ali, I.; Sillanpää, M.; *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 393.
58. Abú-Shams, K.; Pascal, I.; *An. Sist. Sanit. Navar.* **2005**, *28*, 7.
59. Martin-Chenut, K.; Saldanha, J.; *Lua Nova* **2016**, *98*, 141.
60. Nogueira, D. D.; Certain, D. A.; Uesugui, S. J.; Koga, R. K.; Ribeiro, H. P.; *Rev. Saude Publica* **1975**, *9*, 427.
61. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. *Arsenic, Metals, Fibres and Dusts*. International Agency for Research on Cancer: Lyon, 2012.
62. U. S. Geological Survey; *Mineral commodity summaries 2021*. Washington, 2021 (doi.org/10.3113/mcs2021).
63. <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-contenido/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2018>, acessada em Junho de 2021.
64. Wunsch Filho, V.; Neves, H.; Moncau, J. E.; *Rev. Ass. Med. Brasil* **2001**, *47*, 259.
65. Mendes, R.; *Cad. Saude Publica* **2001**, *17*, 7.
66. Gama, M. S.; Afonso, J. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 232.
67. Terci, D. L. B.; Rossi, A. V.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 684.
68. Gouveia-Matos, J. A. M.; *Quim. Nova Esc.* **1999**, *10*, 6.
69. Nolthenius, A. T.; *De Natuur* **1943**, *63*, 29.
70. Smeaton, W.A.; *J. R. Inst. Chem.* **1964**, *88*, 185.
71. Kohn, M.; *J. Chem. Educ.* **1950**, *27*, 514; Afonso, J. C.; Aranda, D. A. G.; Schmal, M.; Fréty, R.; *Fuel Process. Technol.* **1995**, *42*, 3.
72. Snelders, H. A. M.; *Rev. Hist. Pharm.* **1972**, *21*, 3.
73. Aynsley, E. E.; Campbell, W. A.; *J. Chem. Educ.* **1958**, *35*, 347.
74. Westwater, W.; *J. Chem. Educ.* **1927**, *4*, 1434.
75. Griffin, J. J.; *Chemical Recreations: A Popular Manual of Experimental Chemistry*, 10<sup>th</sup> ed., John Joseph Griffin: Londres, 1860.
76. Lehrman, L.; *J. Chem. Educ.* **1955**, *32*, 474.
77. Wallau, M.; Bianchini, D.; Ebersson, C. P.; Santos Jr., J. A.; Barboza, T. M.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 436.
78. Cui, H.; Xu, H.; Song, W.; *2009 IEEE International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management*, Hong Kong, China, 2009, doi: 10.1109/IEEM.2009.5372943; Intratec; Calcium Hypochlorite Production via Sodium Method - Cost Analysis - Calcium Hypochlorite E11A, Intratec Solutions: [s.l.], 2019.
79. Meyer, S. T.; *Cad. Saude Publica* **1994**, *10*, 99.
80. Newman, S. E.; 20<sup>th</sup> Annual Conference on Pest Management on Ornamentals Society of American Florists, San Jose, United States, 2004.
81. Clasen, T.; Edmondson, P.; *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2006**, *209*, 173.
82. Baldwin, R. T.; *J. Chem. Educ.* **1927**, *4*, 313; Krauskopf, F. C.; *J. Chem. Educ.* **1935**, *12*, 693.
83. Maximo, E.; Bendassolli, J. A.; Oliveira, C. R.; Rossete, A. L. M.; Gomes, F. H. G.; *International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brasil, 2005.
84. <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Dio%CC%81xido-de-enxofre.pdf>, acessada em Junho 2021.
85. Moreno, R. G. M.; Alipázaga, M. V.; Medeiros, M. H. G.; Coichev, N.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1086.
86. Azevêdo, L. C.; Reis, M. M.; Silva, L. A.; Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1968.
87. Favero, D. M.; Ribeiro, C. S. G.; Aquino, A. D.; *Segur. Aliment. Nutr.* **2011**, *18*, 11.
88. Rickard, D.; Luther III, G. W.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 536.
89. Gunning, H. E.; *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, A534; Gunning, H. E.; *J. Chem. Educ.* **1955**, *32*, 258.
90. Hannu, E.; *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, A144.
91. Calderón, M. L. S.; *Rev. Claseshistoria* **2009**, *artigo 41*.
92. Hart, A. C.; *Silvical Characteristics of Balsam Fir*, U. S., Department of Agriculture: Upper Darby, 1959.
93. Chung, J. L.; Snajberk, K.; Zavarin, E.; *Phytochemistry* **1974**, *13*, 179.
94. Robertson, M.; *Substrate surface preparation handbook*, Artech House: Norwood, 2011.
95. Alfonso-Goldfarb, A. M.; Ferraz, M. H. M.; Beltran, M. H. R.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1620.
96. Paiva, J. G. A.; Fank-De-Carvalho, S. M.; Magalhães, M. P.; Gracino-Ribeiro, D.; *Acta Bot. Brasil.* **2006**, *20*, 257.
97. Huber, F.; Reis, F. H.; *EntomoBrasilis* **2011**, *4*, 13.
98. Cook, S. J.; *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16*, 1284.
99. Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010.
100. Kley, P. D. C.; *Mikrochemische Analyse*, Verlag von Leopold Voss: Leipzig, 1921.
101. Hirano, S.; Yogo, T.; Kikuta, K.; *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **1992**, *23*, 341.
102. Guachún, F.; Guznay, S.; *Latin-American Journal of Physics Education* **2020**, *14*, 3313-1.
103. Hammet, L. P.; *Solutions of electrolytes with particular application to qualitative analysis*, McGraw-Hill: Nova Iorque, 1929.