

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

GUILHERME FURLAN COLETTI

**Recuperação de solventes orgânicos no CENA/USP:
diagnóstico, avanços e eficiência ambiental**

Piracicaba

2016

GUILHERME FURLAN COLETTI

**Recuperação de solventes orgânicos no CENA/USP:
diagnóstico, avanços e eficiência ambiental**

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

**Dissertação apresentada ao Centro de
Energia Nuclear na Agricultura da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências**

**Área de Concentração: Química na
Agricultura e no Ambiente**

**Orientador: Prof. Dr. José Albertino
Bendassolli**

Piracicaba

2016

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Coletti, Guilherme Furlan

Recuperação de solventes orgânicos no CENA/USP: diagnóstico, avanços e eficiência ambiental / Guilherme Furlan Coletti; orientador José Albertino Bendassolli. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.

80 p. : il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Cromatografia a gás 2. Destilação 3. Gestão ambiental
4. Incineração de resíduos 5. Resíduos químicos 6. Sustentabilidade
7. Tratamento de resíduos I. Título

CDU 66.061.38 : 658.567

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Antonio Coletti e Rosali Paula Furlan por sempre estarem torcendo e me apoiando em todos os momentos. Ao meu irmão Lucas Furlan Coletti pelas horas de descontração proporcionadas quando estava nos visitando.

A minha namorada Marieli Campos Schmidt, minha companheira de longa data.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar por todas as vezes em que busquei ajuda e proteção e ELE estava lá para me auxiliar.

Ao Prof. Dr. José Albertino Bendassolli pela orientação e pelo tempo disponibilizado a mim dentre os vários afazeres em prol da instituição.

A equipe da Seção Técnica de Gerenciamento e Tratamento de Resíduos do CENA/USP, em especial ao Dr. Glauco Arnold Tavares, pela enorme contribuição dada a minha pesquisa, assim como ao meu crescimento profissional e acima de tudo pela sua valiosa amizade. Também a Juliana Graciela Giovannini de Oliveria pela disposição em sempre me ajudar. E as estagiárias Emmily Vidoy, Carla Pereira, Cassia Souto e Arielle Rudink.

A Dra. Patricia Busko de Vitta, Artur Mendes Correia e Aline Tathyane Cardoso Barros pela amigável recepção e por toda a atenção durante os 3 dias em que estive visitando o Instituto de Química da USP de São Paulo, onde estive conhecendo principalmente o Setor Técnico de Tratamento de Resíduos.

Ao Arthur Roberto Silva pela antiga amizade e pelas portas abertas do lab. de Resíduos Químicos da ESALQ/USP para utilização do refratômetro automático.

Ao Áureo Santana de Oliveira pela instalação do aparelho de medição de consumo de energia e ao João Geraldo Brancalion pela representação ilustrativa, ambos referentes ao sistema de destilação.

A toda comunidade do CENA que colaborou direta e indiretamente com a realização desse trabalho.

A Coordenação de Amparo a Pesquisa (Capes) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas.

RESUMO

COLETTI, G. F. **Recuperação de solventes orgânicos no CENA/USP:** diagnóstico, avanços e eficiência ambiental. 2016. 80 p. Dissertação (Mestrado)-Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

Com uma geração quantitativamente muito inferior se comparada às unidades industriais, os laboratórios de universidades e instituições de ensino e pesquisa possuem a problemática da grande diversidade de resíduos químicos, tornando necessária a adoção de diferentes formas de tratamentos para esses volumes. A geração de químicos residuais no CENA/USP não foge a essa regra, o que motivou a implementação de um Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos (PGRQ) que, além de constantemente proporcionar as condições necessárias para o correto manejo e destinação dessas soluções residuais, atua também no desenvolvimento de métodos analíticos mais limpos e em ações que visam a identificação, o tratamento ou reaproveitamento de resíduos. Objetivando aprimorar a gestão de um tipo específico de resíduo, representado por soluções residuais que possuem predominantemente solventes orgânicos em sua composição, dividiu-se a execução das etapas de trabalho desta pesquisa em: diagnosticar o gerenciamento desses resíduos, analisando desde a aquisição dos solventes (reagentes) até a geração das soluções residuais; estabelecer as melhores condições operacionais no sistema de destilação de solventes, avaliando o uso de diferentes temperaturas de aquecimento, tempo de trabalho e consumo de energia; implantar a ferramenta analítica da cromatografia gasosa para avaliação da qualidade dos resíduos segregados e, principalmente, dos solventes recuperados; e realizar uma comparação econômica e ambiental entre duas formas de tratamento possíveis de serem aplicadas a esses resíduos: a destilação e a incineração. Através do diagnóstico realizado, pode-se identificar certa carência nos registros de controle de entrada (aquisição) dos reagentes na Instituição, o que muitas vezes acontece sem o conhecimento do setor de Compras e Almoxarifado. Já com relação às etapas de gerenciamento dos resíduos, apenas alguns problemas pontuais de armazenamento e rotulagem foram observados. Por meio dos testes realizados no sistema de destilação, encontraram-se vantagens e desvantagens com o aumento/diminuição da temperatura usada no processo. A partir do uso da cromatografia gasosa, foi possível obter um controle mais preciso da qualidade do produto recuperado e também constatar a elevada eficiência do processo de destilação na separação do solvente dos demais contaminantes presentes no resíduo. A destilação, além de proporcionar a obtenção de produtos de excelente qualidade, se mostrou ambientalmente mais sustentável e cerca de 12 vezes mais econômica que a incineração.

Palavras-chave: Resíduos químicos. Destilação. Cromatografia gasosa. Análises ambientais e financeiras.

ABSTRACT

COLETTI, G. F. **Recovery of organic solvents in CENA/USP: diagnosis, advances and environmental efficiency.** 2016. 80 p. Dissertação (Mestrado)- Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

With a generation quantitatively much smaller compared to the industrial units, the laboratories of universities and educational and research institutions have the problem of a great diversity of chemical residues, making it necessary to adopt different forms of treatments for these volumes. The generation of residual chemicals in CENA/USP does not escape this rule, which motivated the implementation of a Chemical Waste Management Program that, in addition to constantly providing the necessary conditions for the correct handling and destination of these residual solutions, also acts in the development of cleaner analytical methods and in actions aimed for the identification, treatment or reuse of wastes. Aiming to improve the management of a specific type of waste, represented by residual solutions that have predominantly organic solvents in their composition, the execution of the work steps of this research was divided into: to diagnose the management of this waste, analyzing since the acquisition of solvents (reagents) until the generation of residual solutions; to establish the best operating conditions of the solvent distillation system, evaluating the use of different heating temperatures, working time and energy consumption; to implement the analytical tool of the gas chromatography to evaluate the quality of the segregated residues and, mainly, of the solvents recovered; and to conduct an economic and environmental comparison between two possible forms of treatment to be applied to such waste: distillation and incineration. Through the accomplished diagnosis, a certain deficiency can be identified in the entry control (acquisition) records of the reagents in the Institution, which often happens without the knowledge of the Purchasing and Warehousing sectors. Regarding the stages of waste management, only occasional problems of storage and labeling were observed. Through the tests carried out in the distillation system, advantages and disadvantages were found with increasing/decreasing the temperature used in the process. From the use of gas chromatography, it was possible to obtain a more precise control of the quality of the recovered product and also verify the high efficiency of the distillation process in the separation of the solvent from the other contaminants present in the residue. The distillation, in addition to providing excellent quality products, proved to be environmentally more sustainable and about 12 times more economical than incineration.

Keywords: Chemical residues. Distillation. Gas chromatography. Environmental and financial analyzes.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 Resíduos químicos gerados em laboratórios de universidades e instituições de ensino e pesquisa	16
2.2 Gerenciamento de resíduos químicos em universidades e instituições de ensino e pesquisa	17
2.3 Solventes orgânicos	19
2.4 Processos de tratamento de resíduos químicos contendo solventes orgânicos	20
2.4.1 Destilação	21
2.4.2 Incineração	22
2.5 Análise de Ciclo de Vida	23
3 MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1 Material	25
3.1.1 Reagentes e insumos	25
3.1.2 Vidrarias	25
3.1.3 Equipamentos	25
3.1.4 Outros materiais	27
3.2 Métodos	27
3.2.1 Diagnóstico da aquisição e manipulação de solventes orgânicos e da gestão de resíduos contendo solventes no CENA/USP	27
3.2.2 Procedimentos analíticos para avaliação da qualidade dos solventes orgânicos recuperados	29
3.2.3 Avaliação das condições operacionais de recuperação de solventes no sistema de destilação	30
3.2.3.1 Verificação do uso de diferentes temperaturas de aquecimento	31
3.2.3.2 Otimização do consumo de energia durante o processo de destilação	33
3.2.3.3 Análise da diferença de temperatura entre as mantas de aquecimento das linhas A e B	33
3.2.4 Estimativa de custos	34
3.2.5 Avaliação da qualidade do solvente recuperado	34
3.2.6 Estudo comparativo da sustentabilidade dos tratamentos aplicáveis aos resíduos: Destilação <i>versus</i> Incineração	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Diagnóstico da aquisição e manipulação de solventes orgânicos e da gestão de resíduos contendo solventes no CENA/USP	37
4.2 Procedimentos analíticos para avaliação da qualidade dos solventes orgânicos recuperados	45

4.3 Avaliação das condições operacionais de recuperação de solventes no sistema de destilação.....	49
4.3.1 Verificação do uso de diferentes temperaturas de aquecimento	50
4.3.2 Otimização do consumo de energia durante o processo de destilação	54
4.3.3 Análise da diferença de temperatura entre as mantas de aquecimento das linhas A e B.....	56
4.4 Estimativa de custos	57
4.5 Avaliação da qualidade do solvente recuperado	58
4.6 Estudo comparativo da sustentabilidade dos tratamentos aplicáveis aos resíduos: Destilação <i>versus</i> Incineração	59
5 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS	64
APÊNDICES	68

1 INTRODUÇÃO

Indiscutivelmente as indústrias, principalmente químicas, são as maiores geradoras de resíduos químicos, sendo comumente associada a elas a responsabilidade pelos impactos causados no meio ambiente, decorrentes da contaminação e/ou poluição resultante de qualquer evento de descarte irregular de compostos residuais. Consequentemente, as mesmas são os principais alvos de fiscalização dos órgãos ambientais.

Por outro lado, os laboratórios de universidades e instituições de ensino e pesquisa também são geradores de resíduos químicos, porém em menor escala, motivo pelo qual não podem ignorar os potenciais danos ambientais que a destinação incorreta de seus resíduos podem causar. Jardim (1998) reforça essa ideia dizendo que esses centros não podem se dar ao comodismo ou simplesmente ignorar a posição de geradores de resíduos, pois, frente ao papel que desempenham na sociedade, frente à importância ambiental desses resíduos e por uma questão de coerência de postura, torna-se imprescindível a criação, por parte desses geradores, de mecanismos para a gestão de seus resíduos.

Felizmente, encontram-se na literatura trabalhos relacionados à implantação de programas de gerenciamento de resíduos químicos em universidades e instituições de ensino e pesquisa (JARDIM, 1998; CUNHA, 2001; ALBERGUINI; SILVA; REZENDE, 2003; TAVARES; BENDASSOLLI, 2005; MISTURA; VANIEL; LINCK, 2010; COOPER et al., 2010, entre outros), evidenciando uma tendência de preocupação cada vez maior com assuntos relacionados as questões ambientais nessas instalações.

O Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP) possui, desde 2001, um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas, onde vários trabalhos de pesquisa nessa área do conhecimento vêm sendo desenvolvidos, abordando temas que discutem desde o desenvolvimento de métodos analíticos mais limpos, até ações que visam a identificação, o tratamento ou reaproveitamento de resíduos (BENDASSOLLI et al., 2002; 2003a; 2003b; TAVARES et al., 2004; 2006; GIOVANNINI; TAVARES; BENDASSOLLI, 2008; POSSIGNOLO et al., 2009).

A relação de resíduos químicos gerados no CENA é bastante diversificada, incluindo solventes (etanol, metanol, hexano, acetonitrila, tolueno, acetona, entre outros) soluções inorgânicas diversas (NH_3aq , SO_2aq , ácidos, bases, soluções contendo metais, entre outras) e resíduos sólidos (óxidos de cobre, perclorato de magnésio, géis de agarose ou poliacrilamida, etc) (OLIVEIRA, 2010).

Dentre os resíduos citados acima, foram utilizados como objeto de estudo para a condução desta pesquisa, os resíduos contendo solventes, especificamente os orgânicos, cuja geração ocorre em vários laboratórios da Instituição, após os mesmos serem utilizados como solubilizantes, dispersantes ou diluentes em vários processos analíticos. Atualmente, é de responsabilidade da Seção Técnica de Gerenciamento e Tratamento de Resíduos (STGTR/CENA/USP) operacionalizar as ações de coleta, transporte, tratamento e destinação final ambientalmente adequada de resíduos e rejeitos.

No caso dos resíduos constituídos de solventes orgânicos gerados na Instituição, duas opções de tratamentos são possíveis de serem aplicadas: a destilação ou a incineração. Com relação à primeira opção, a STGTR conta com um sistema de destilação para recuperação de solventes, sendo esta a principal alternativa quando há interesse de reutilização dessas substâncias, seja pela própria seção geradora ou outra que demonstre interesse nesses produtos recuperados. Em que pese a rotina discriminada, deve-se ressaltar, entretanto, que pouco se sabia em relação à qualidade dos solventes recuperados, uma vez que as análises até então realizadas nesses produtos restringiam-se, praticamente, à densidade aferida do produto recuperado em comparação à do reagente comercial P.A. Já a segunda opção refere-se ao tratamento externo, realizados em incineradores licenciados que processam grande variedade de substâncias perigosas, permitindo a destruição das mesmas.

Valendo-se dessa breve descrição do atual cenário dos resíduos contendo majoritariamente solventes orgânicos gerados pelos laboratórios do CENA, o objetivo deste trabalho foi realizar uma análise criteriosa e promover o aprimoramento da gestão desse resíduo. Para tanto, foram propostas as seguintes etapas operacionais:

- diagnosticar a gestão dos resíduos contendo solventes orgânicos gerados no CENA, analisando desde a compra dos reagentes (solventes P.A-A.C.S.) até a geração residual dos mesmos, para identificar e aprimorar as condições de gerenciamento;
- estabelecer as melhores condições de trabalho no sistema de destilação de solventes, incluindo o controle da temperatura de aquecimento, tempo de trabalho e consumo de energia;
- estudar o desenvolvimento de um método cromatográfico de análise da qualidade dos resíduos segregados e, principalmente, dos solventes recuperados, visando identificar a presença de contaminantes desconhecidos e indesejados, aprimorando dessa forma o controle de qualidade desses produtos;
- realizar uma análise comparativa entre as duas opções de tratamentos em termos financeiros e ambientais (avaliação dos impactos ambientais). Ao mesmo tempo, se confirmado que a destilação apresenta-se como a alternativa mais vantajosa, será permitido redobrar o incentivo ao reaproveitamento interno dos solventes recuperados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos químicos gerados em laboratórios de universidades e instituições de ensino e pesquisa

Os resíduos químicos gerados em laboratórios de universidades e instituições de ensino e pesquisa diferem daqueles provenientes de unidades industriais por apresentarem um baixo volume (comparativamente), mas com grande diversidade de composições. Contribuem para essa particularidade a elevada variedade de pesquisas e a rotina de procedimentos analíticos executada por esses laboratórios. Como consequência dessa constante mudança nas propriedades químicas dos resíduos, a tarefa de se estabelecer um tratamento padrão se torna muito difícil (GERBASE et al., 2005).

Como exemplos de químicos residuais gerados em laboratórios, Cooper et al. (2010) apresentam algumas definições para os mesmos, como por exemplo: produtos químicos fora de especificação, obsoletos ou alterados; produtos químicos excedentes, vencidos ou sem previsão de utilização; produtos de reações químicas, sobras de amostras contaminadas, sobras de preparação de reagentes; frascos ou embalagens de reagentes, resíduos de limpeza de equipamentos de laboratórios e materiais contaminados com substâncias químicas.

Figuerêdo (2006) cita que o descarte inadequado desses resíduos pode acarretar em diversas situações de risco, tais como possibilidades de incêndios, explosões, derramamentos, contatos acidentais com soluções corrosivas e tóxicas, exposições a gases e vapores tóxicos, calor excessivo, entupimentos e avarias nas redes de esgoto sanitário, entre outros, acarretando em danos muitas vezes irreversíveis à vida humana, ao patrimônio e ao meio ambiente.

Devido ao compromisso social que as universidades e os institutos de ensino e pesquisa possuem na disseminação do conhecimento, contribuindo para a melhoria da qualidade de vida da população e exercendo um importante papel na área educacional e na formação de opinião, torna-se imperativo que esses centros sigam um programa de gestão e gerenciamento de resíduos químicos. Considerando-se que, muitas vezes, são chamados para avaliar os impactos ambientais provocados por outras unidades geradoras de resíduos, dessa forma, o não tratamento de seus próprios resíduos mitigaria a credibilidade desses centros

perante a sociedade e os órgãos públicos competentes. Outro motivo, e talvez o principal, que corrobora a importância desses programas, é a possibilidade de treinamento de alunos de graduação e pós-graduação no tocante à formação de agentes multiplicadores do tema, auxiliando na formação de futuros profissionais com uma consciência ética com relação ao uso e descarte de substâncias, visando a preservação ambiental (ALBERGUINI; SILVA; REZENDE, 2005).

2.2 Gerenciamento de resíduos químicos em universidades e instituições de ensino e pesquisa

Tendo em vista as características de periculosidade das substâncias químicas presentes nos resíduos e os potenciais riscos de significativos impactos para o meio ambiente e a saúde humana, Jardim (1998) cita que, para o correto manejo dos resíduos, se faz necessária a adoção de programas de gerenciamento que contemplem, inicialmente, a identificação e o levantamento de informações de dois tipos de resíduos: o ativo (gerado constantemente nas rotinas dos laboratórios) e o passivo (estocado, geralmente não identificado e que aguarda uma destinação final). Essa primeira etapa de diagnóstico é muito importante para dimensionar o cenário atual dos resíduos e quais ações precisarão serem implantadas para a melhor gestão e gerenciamento dos mesmos.

Como regra principal para o programa, Jardim (1998) menciona o conceito da responsabilidade objetiva, segundo a qual o gerador do resíduo se torna responsável pelo mesmo, possibilitando um maior compromisso das pessoas envolvidas, sejam elas funcionárias do laboratório ou estudantes. Outra questão importante abordada pelo autor diz respeito ao estabelecimento de uma hierarquia de atividades. Nesse caso, o objetivo é firmar uma ordem de prioridades dentro do programa, de forma que a prevenção na geração de resíduos seja a principal meta, seguidos pela minimização na geração daqueles que são inevitavelmente gerados, segregação e concentração em classes, reaproveitamento interno ou externo, tratamento e, por fim, a disposição final da maneira segura.

Para que seja possível prevenir a geração de resíduos, se faz necessário, caso haja possibilidade, modificar os processos analíticos e também substituir matérias-primas ou insumos, possibilitando estabelecer metodologias mais limpas,

sem geração de resíduos e com redução nos gastos referentes à aquisição de reagentes (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005).

Quando não se pode prevenir a geração dos resíduos, em alguns casos é possível minimizá-la. Para que isso ocorra, Figuerêdo (2006) explica que a questão não está ligada somente ao fato de reduzir o volume gerado, mas também diminuir a periculosidade do material residual. A autora cita algumas ações que visam alcançar esse objetivo, como por exemplo, preferir a realização de análises em microescala, substituir os reagentes tóxicos por outros de menor toxicidade, oferecer treinamento aos estudantes e funcionários do laboratório sobre a redução de resíduos, elaborar e manter atualizado um inventário do laboratório com os reagentes químicos disponíveis, indicando a localização dos mesmos e a data de validade, preparar soluções na quantidade a ser efetivamente usada, principalmente, aquelas que têm prazo determinado de uso e comprar reagentes químicos na quantidade que será efetivamente usada.

Segregar os resíduos de acordo com suas características torna viável e economicamente possível a atividade gerenciadora, pois essa ação tem como principal objetivo facilitar o tratamento e disposição final (JARDIM, 1998). A segregação deve ser feita preferencialmente no local de geração, levando-se em consideração a periculosidade (separando os perigosos dos não perigosos), o estado físico (separando os sólidos dos líquidos) e a incompatibilidade química (prevenção de reações indesejadas através da separação em diferentes classes de compatibilidades) dos resíduos.

O reaproveitamento dos resíduos pode ser obtido através da reciclagem, recuperação ou reutilização. Reciclar é refazer o ciclo por completo, voltar à origem, ou seja, é quando determinado material retorna como matéria-prima ao seu processo produtivo. Recuperar é retirar do resíduo um componente energético de interesse, seja por questões ambientais, financeiras ou ambas concomitantemente. Já a reutilização ou reuso é quando um resíduo é utilizado, tal qual foi gerado, em um processo qualquer, dentro ou fora da unidade geradora (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005).

Seguindo na hierarquia, Jardim (1998) sugere que os resíduos sejam tratados nas próprias unidades geradoras, de forma que apenas o mínimo seja enviado para tratamento externo (frequentemente a incineração). E, por fim, deve-se dispor adequadamente os rejeitos (materiais cujo tratamento é inviável, seja por questões

técnicas e/ou econômicas), o que pode ser realizado em aterros ou outros locais apropriados (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005).

2.3 Solventes orgânicos

Segundo Wypych (2001), solventes são substâncias químicas que dissolvem outros materiais, formando soluções geralmente líquidas. Soluções líquidas que não possuem água como solvente são chamadas soluções não-aquosas, sendo os solventes orgânicos os representantes mais comuns desse grupo.

A maioria dos solventes orgânicos pode ser classificada em diferentes grupos químicos, baseando-se na configuração dos átomos de hidrogênio e carbono e também pela presença de diferentes grupos funcionais (ENVIRONMENTAL HEALTH UNIT, 2002). Como exemplos dessa classificação, tem-se: hidrocarbonetos alifáticos (ex. hexano e heptano), hidrocarbonetos aromáticos (ex. benzeno, tolueno e xileno), ésteres (ex. acetato de etila e acetato de propila), álcoois (ex. etanol, metanol, butanol e isopropanol), cetonas (ex. acetona e metil etil cetona), hidrocarbonetos halogenados (ex. clorofórmio e diclorometano), éteres (ex. éter etílico e éter dimetílico), entre outros.

Dentre as características típicas dos solventes, a European Agency for Safety and Health at Work (2014) menciona o baixo ponto de ebulição, fácil evaporação (volatilidade), não reação química com os compostos dissolvidos (inércia), odor característico e a transparência do seu estado líquido. Os principais fatores que influenciam essas propriedades, de acordo com a Environmental Health Unit (2002), estão relacionados ao número de átomos de carbono presente, presença de ligações simples, duplas ou triplas, estrutura da molécula (cadeia aberta ou fechada) e presença de grupos funcionais.

Ainda segundo a Environmental Health Unit (2002), a periculosidade dos solventes orgânicos está associada às características de volatilidade, inflamabilidade, explosividade, solubilidade e toxicidade (propriedades toxicológicas tendem a serem similares nas substâncias dos mesmos grupos químicos). Sendo assim, Silva e Jones Junior (2001) destacam que a manufatura, transporte, estoque, manuseio e descarte dessas substâncias exigem muitos cuidados e investimentos.

Entre os usos mais importantes dos solventes orgânicos, Pascual (2014) cita como exemplos: limpeza e desgorduramento de peças; constituintes de tintas, vernizes, ceras, adesivos, produtos farmacêuticos, combustíveis, entre outros; utilização em processos de fabricação de borrachas, couros, plásticos, têxteis e explosivos; em formulações de pesticidas e herbicidas; processos de extração de óleos e gorduras; reações químicas e procedimentos laboratoriais (meio reacional para diversas reações orgânicas, extração e solubilização de substâncias, limpeza de materiais e vidrarias).

Considerando-se todo este contexto, identifica-se na literatura que a preocupação com a gestão específica de resíduos contendo solventes tem sido objeto de estudos em universidades e institutos de pesquisa no país com ênfase ao tratamento desses resíduos químicos. Como exemplo, pode-se citar o trabalho e o estudo de separação e reaproveitamento de vários solventes orgânicos realizado pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (MARTINS, 2015), a pesquisa de Levada (2008) para reciclagem de xileno, realizada no Instituto de Química de São Carlos (USP), a recuperação de solventes gerados nas aulas experimentais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (FERREIRA; RODRIGUES; CRUZ, 2012), dentre outras iniciativas realizadas em demais universidades.

2.4 Processos de tratamento de resíduos químicos contendo solventes orgânicos

Como consequência do uso dos solventes orgânicos, seja em escala industrial ou laboratorial, tem-se a geração de soluções residuais constituídas, em sua maior parte, por esses solventes, que por sua vez, tornam-se potenciais causadores de impactos ambientais e à saúde das pessoas devido aos riscos inerentes às suas características, entre elas, a volatilidade, a inflamabilidade e a considerável toxicidade de determinados compostos. Uma vez descartados indevidamente no ambiente, vários mecanismos físicos e químicos interferem na mobilidade dos solventes, o que pode levar à contaminação do ar, da água e do solo (WYPYCH, 2001).

O gerenciamento desses resíduos, além de focar na minimização da geração dos resíduos perigosos, reduzindo dessa forma o uso de matérias-primas e a emissão de substâncias tóxicas (AMELIO et al., 2014), deve proporcionar

mecanismos para a correta destinação dessas frações. Geralmente, duas diferentes opções de tratamento são aplicadas, sendo elas, a destilação (método que possibilita a recuperação e reuso do solvente) e a incineração (processo de tratamento realizado por empresas licenciadas e que consiste na oxidação térmica das substâncias orgânicas, proporcionando sua destruição), havendo ainda outras formas de tratamento, como por exemplo o co-processamento e a degradação química/biológica.

2.4.1 Destilação

Segundo Kister (1992), a destilação é um processo físico de separação de misturas em dois ou mais componentes pela diferença entre seus pontos de ebulição, ocorrendo através do aquecimento e consequente vaporização do componente mais volátil.

A destilação geralmente proporciona o método mais eficaz de separação para misturas líquidas, não sendo recomendado seu uso apenas quando (ECKERT¹, 1974 apud KISTER, 1992):

- a diferença de volatilidade entre os componentes é muito pequena (possibilidade de formar azeótropos);
- o componente mais volátil se encontra em pequenas quantidades, havendo a necessidade de vaporizar uma grande parte da mistura;
- um composto é termicamente instável mesmo sob vácuo;
- a mistura é extremamente corrosiva ou apresenta elevada possibilidade de incrustação.

Os equipamentos usados no processo variam desde simples destiladores de bancada até grandes torres industriais de destilação, permitindo o processo de vaporização parcial da mistura líquida em um simples ou em múltiplos estágios, possibilitando que o vapor atinja um estágio de equilíbrio com o líquido remanescente e proporcionando que as fases líquida e gasosa percorram caminhos opostos (MAYER, 2010).

¹ ECKERT, J. S. **Chem. Engnr.** London, Nov., p. 712, 1974.

Em escala laboratorial, as técnicas de destilação mais frequentemente usadas são a simples e a fracionada, sendo que a principal diferença entre elas reside no fato da coluna usada na destilação fracionada apresentar vários obstáculos ao longo de seu comprimento. Dessa forma, costuma-se empregar o uso da destilação simples apenas quando o ponto de ebulição dos compostos a serem separados diferem significativamente, caso contrário, seria necessário realizar sucessivas destilações para obter graus maiores de pureza do recuperado, tornando o processo lento e trabalhoso.

A destilação fracionada, por sua vez, possibilita uma efetiva separação, mesmo para compostos com pontos de ebulição próximos, por realizar repetidas vaporizações e condensações devido aos obstáculos presentes na coluna de fracionamento. Estes obstáculos forçam o contato do vapor ascendente com o líquido condensado descendente, simulando várias destilações simples. Quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificado será o destilado (LEVADA, 2008).

2.4.2 Incineração

Para Oppelt (1987), de todas as tecnologias de tratamento “terminais”, a incineração realizada em sistemas propriamente designados para tal função, possibilita o maior grau de destruição e controle para uma ampla gama de resíduos perigosos. O autor explica que, durante esse processo, empregam-se altas temperaturas (900°C ou mais) para possibilitar a destruição da fração orgânica presente no resíduo, sendo aplicável para qualquer residual perigoso que possua essa fração, por menor que seja a proporção. A técnica de incineração está associada à redução de volume e eliminação de contaminantes altamente persistentes, tóxicos e inflamáveis, incluindo solventes, óleos, defensivos agrícolas, produtos farmacêuticos, entre outros (PACHECO et al., 2003).

Diferentes tecnologias de incineração foram desenvolvidas para tratar os vários tipos e formas físicas de resíduos perigosos. A saber, as mais comuns encontradas nos incineradores são as de injeção líquida, fornos rotativos, câmara fixa e as de leito fluidizado. Independente da tecnologia usada, a incineração envolve a aplicação do processo de combustão sob condições controladas para converter resíduos contendo materiais perigosos em resíduos minerais inertes e

gases, sendo necessárias quatro condições fundamentais para que o processo ocorra (MUCCIACITO, 2014):

- disponibilidade de oxigênio livre na zona de combustão;
- turbulência, promovendo a mistura constante entre o resíduo e o oxigênio;
- temperatura constante de combustão, ou seja, as reações exotérmicas de combustão devem gerar a energia necessária para aquecer a mistura de resíduo;
- tempo de residência, durante o qual os resíduos devem permanecer o tempo que for necessário para ocorrer a combustão completa das substâncias orgânicas.

Para atender as exigências dos órgãos ambientais, os incineradores devem ser equipados com mecanismos de controle de poluição para a remoção dos produtos da combustão incompleta e das emissões de particulados e gases tóxicos. Torna-se necessária, também, a correta disposição dos resíduos sólidos resultantes (cinzas) após a incineração em aterros industriais (MAURON, 2006).

2.5 Análise de Ciclo de Vida

É cada vez mais crescente, mesmo que timidamente, a preocupação com relação à proteção do meio ambiente e aos impactos associados a produtos e processos, como por exemplo, diferentes formas de tratamento para um resíduo. Nesse contexto de conscientização ambiental, tem-se o surgimento de métodos que possibilitem o estudo e, conseqüentemente, uma melhor compreensão desses impactos, sendo a Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) a técnica mais utilizada para esse objetivo.

Barbosa Junior et al. (2008) informam que a ACV é um instrumento científico qualitativo e quantitativo que avalia todos os estágios do ciclo de vida (frequentemente citado como sendo “do berço ao túmulo”) e os tipos de impactos ambientais direcionados a um produto, processo ou sistema, com o intuito de levantar e interpretar os aspectos e impactos potenciais envolvidos.

Segundo ABNT (2009), a ACV pode subsidiar:

- a identificação de oportunidades para a melhoria do desempenho ambiental de produtos em diversos pontos de seu ciclo de vida;
- o nível de informação dos tomadores de decisão na indústria e nas organizações governamentais e não-governamentais (visando, por exemplo, ao planejamento estratégico, à definição de prioridades ou ao projeto ou reprojeto de produtos e processos);
- a seleção de indicadores de desempenho ambiental relevantes, incluindo técnicas de medição;
- o marketing (por exemplo, na implementação de um esquema de rotulagem ambiental, na apresentação de uma reivindicação ambiental ou na elaboração de uma declaração ambiental de produto).

Dentre os principais procedimentos que compreendem uma ACV, tem-se a definição do escopo e dos objetivos, em que são delimitadas as condições de contorno, os objetivos e as limitações da análise, os processos envolvidos e o ciclo de vida do produto; a análise do inventário, que abrange a coleta de dados de entrada e saída do sistema, incluindo recursos, energia, produtos e outros vários aspectos ambientais; a análise de impactos, a qual consiste na classificação, caracterização e normalização das entradas e saídas estabelecidas no inventário, tornando possível realizar uma estimativa quantitativa dos efeitos ambientais potenciais para o produto ou processo estudado; e, por fim, a interpretação, etapa na qual são conferidos pesos aos indicadores das diferentes categorias de impactos, de modo a permitir uma comparação entre eles, subsidiando dessa forma a tomada de decisão para a escolha da melhor alternativa de produto ou rota de processo (SANTOS, 2011).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Reagentes e insumos

Fazem parte da relação de reagentes e insumos utilizados na condução da pesquisa solventes grau P.A-A.C.S diversos, como acetona, acetonitrila, butanol, clorofórmio, diclorometano, etanol, isopropanol, metanol e tolueno, água desionizada, gases especiais pressurizados (Hidrogênio 4.5 FID, Nitrogênio 4.6 e Ar Sintético 5.0 FID) e as soluções residuais contendo acetona.

3.1.2 Vidrarias

Foram empregadas vidrarias comuns de laboratório, incluindo pipeta de vidro Pyrex de $1\pm 0,006$ mL, pipetador pi-pump, frascos para amostragem de 20 mL e 200 mL, frascos de 4 L para acondicionamento do solvente recuperado, provetas de 250 mL, béqueres, microseringa de 10 μ L e funil analítico em polipropileno.

3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados incluem:

- sistema de destilação para recuperação de solventes, instalado dentro de capela de exaustão com filtro para absorção dos vapores orgânicos, composto por duas linhas (nomeadas de A e B), sendo cada uma constituída por 1 balão de três vias e 5 L de capacidade volumétrica; manta aquecedora para os referidos balões; colunas de 800 mm de altura e 45 mm de diâmetro, preenchidas com anéis de Raschig; condensadores tipo serpentina com torneira para escoamento e refluxo do líquido condensado; sistema digital de programação e controle do aquecimento com sensor de temperatura acoplado à manta; termômetros digitais para aferição da temperatura no topo das colunas de fracionamento; suportes com garra confeccionados em ferro com pintura eletrostática e aço inoxidável; mangueiras e conexões em silicone; banho ultratermostatizado para recirculação de água; e medidor de energia monofásico

Hiking modelo DDS 238-4 conectado às linhas de energia dos sistemas digitais de aquecimento e do banho ultratermostatizado, como consta na Figura 1;

- cromatógrafo gasoso marca Agilent modelo 7820A com detector por ionização de chama (FID), empregando coluna HP-INNOWAX (fase estacionária polietilenoglicol) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,15 μm de espessura do filme, software de aquisição de dados OpenLab, nitrogênio como gás de arraste e combinação hidrogênio/ar sintético para formação da chama;

- balança analítica marca Bel modelo 210A;
- balança semi-analítica marca Bel modelo M5202;
- refratômetro automático marca Anton Paar modelo Abbemat MW;
- termômetros de vidro Incoterm nas escalas -10°C a 50°C e 0°C a 150°C ;
- termômetro digital com sensor termopar marca Equitherm modelo

DM6802B;

- densímetros Incoterm para massa específica nas escalas $0,75-0,8 \text{ g.mL}^{-1}$, $0,8-0,9 \text{ g.mL}^{-1}$, $0,9-1,0 \text{ g.mL}^{-1}$ e $1,0-1,2 \text{ g.mL}^{-1}$ (limite de erro de 0,001 para todas escalas);

- cronometro digital Cronobio SW-2018.

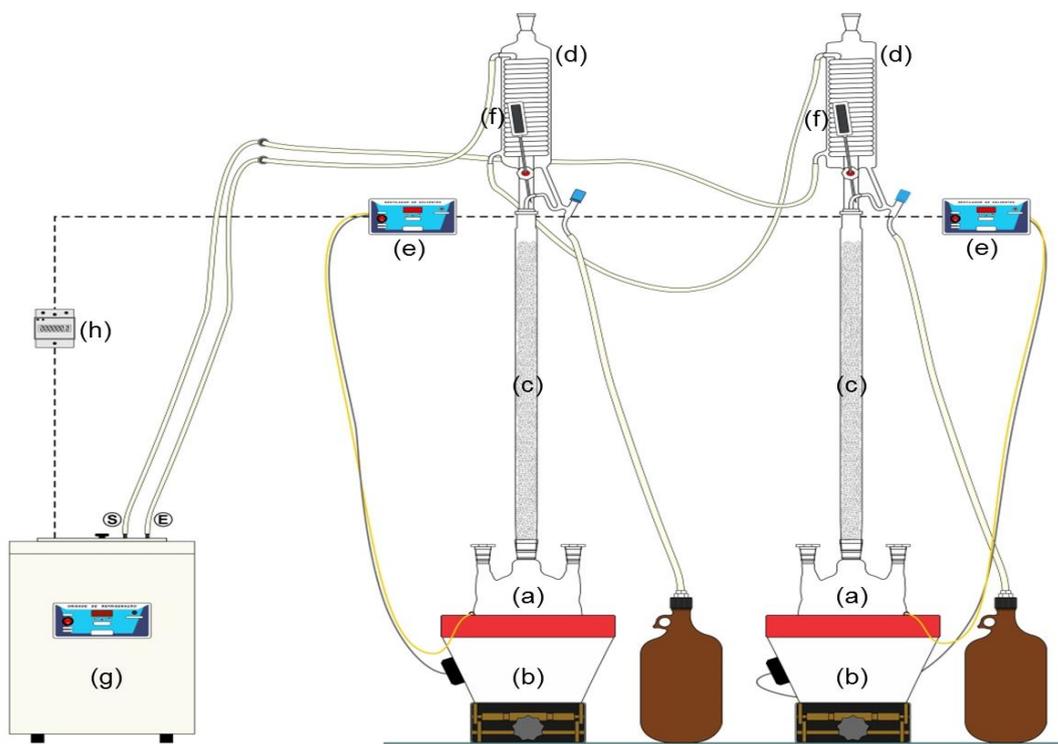


Figura 1 - Representação ilustrativa do sistema de destilação para recuperação de solventes, dotado de: (a) balões de três vias; (b) mantas aquecedoras; (c) colunas preenchidas com anéis de Raschig; (d) condensadores tipo serpentina; (e) sistemas digitais de aquecimento; (f) termômetros digitais; (g) banho ultratermostático para recirculação de água; (h) medidor de energia monofásico

3.1.4 Outros materiais

Também foram utilizados equipamentos de proteção individual (luva e jaleco) e coletiva (capela de exaustão), e bombonas de 50 e 2 L em polietileno para armazenamento de resíduos e sobras das destilações, respectivamente.

3.2 Métodos

3.2.1 Diagnóstico da aquisição e manipulação de solventes orgânicos e da gestão de resíduos contendo solventes no CENA/USP

Como parte da pesquisa proposta, delineou-se inicialmente a elaboração de uma entrevista estruturada, cujo direcionamento estava voltado para um público-alvo compreendido pelas pessoas que manipulavam solventes orgânicos em suas atividades dentro da Instituição. Todas as perguntas formuladas (Apêndice A)

apresentavam alternativas de respostas, sendo permitida ao entrevistado a opção de responder, quando julgasse necessário, mais de uma resposta ou até mesmo citar outras além das disponibilizadas nos questionários. As questões foram agrupadas em duas partes:

- 1ª parte: composta por onze questões que versavam sobre assuntos referentes à identificação, segurança e gerenciamento (rotulagem, segregação, acondicionamento e armazenamento) dos solventes orgânicos, antes, durante e após seu manuseio;

- 2ª parte: composta por cinco questões relacionadas à aceitação de solventes orgânicos recuperados e uma questão sobre solventes orgânicos grau P.A.-A.C.S fora do prazo de validade.

Avaliaram-se os históricos de geração de resíduos constituídos por solventes orgânicos, para identificar aqueles usados em maiores quantidades e os principais laboratórios usuários dos mesmos, onde posteriormente realizaram-se visitas para entrevistar funcionários e alunos (graduação, pós-graduação e pós-doc) que manipulavam solventes em suas pesquisas. De posse das respostas coletadas, buscou-se traçar um panorama geral sobre a temática em questão.

Para complementar as informações disponibilizadas pelas entrevistas e obter um diagnóstico mais completo, adquiriu-se junto ao Setor de Compras e Almoxarifado da instituição, mapas anuais de aquisição de reagentes (2014 e 2015). Este procedimento serviu de referência para avaliar especificamente os pedidos de compras de solventes orgânicos, para dessa forma identificar e quantificar a entrada dessas substâncias (via setor de compras) na Instituição. Confrontou-se essas informações com o inventário de geração de resíduos de solventes coletados no biênio 2014 e 2015 pela Seção Técnica de Gerenciamento e Tratamento de Resíduos (STGTR), para verificar se realmente existe alguma equivalência entre esses dados.

3.2.2 Procedimentos analíticos para avaliação da qualidade dos solventes orgânicos recuperados

Uma das maiores preocupações dos gestores de resíduos refere-se à eficiência da segregação dos solventes nos laboratórios geradores, pois mostra-se extremamente difícil assegurar que nenhum usuário dessas instalações tenha feito qualquer mistura indevida, como por exemplo descartar algum volume de metanol num frasco destinado exclusivamente ao acondicionamento de resíduo de etanol. Como consequência de problemas como esse, compostos desconhecidos podem acabar sendo arrastados na etapa de tratamento (destilação dos solventes), vindo a contaminar o produto recuperado, que, ao ser reutilizado, pode levar a outras inconveniências (erros analíticos, contaminação de processos, etc).

Nesse contexto, insere-se a aplicação de técnicas que possibilitem a separação e identificação dos constituintes presentes em amostras de interesse, sendo a cromatografia gasosa uma ferramenta apropriada para essa função. Porém, houve inicialmente a necessidade do estabelecimento de um método cromatográfico de análise, tendo em vista que essa técnica não era utilizada em rotina, uma vez que datava de alguns meses atrás a aquisição de um cromatógrafo pela STGTR. Por conseguinte, vários testes cromatográficos preliminares foram feitos inicialmente em acetona grau P.A-A.C.S, sendo posteriormente expandido para os demais solventes mais utilizados pelos laboratórios do CENA (todos também grau P.A-A.C.S), cuja circulação interna na forma de resíduos se mostrou mais frequente, podendo ainda serem recuperados desde que exista interesse e viabilidade. Durante os testes, parâmetros como temperaturas do injetor, coluna (incluindo o estabelecimento de rampas de aquecimento) e detector, vazão do gás de arraste e tempo de análise foram avaliados. Com isso, foi possível estabelecer as melhores condições de trabalho e também criar um banco de dados referente aos tempos de retenção de cada uma dessas moléculas orgânicas, auxiliando nas futuras identificações além das realizadas durante a pesquisa.

Adicionalmente às análises cromatográficas, também foram realizadas aferições de densidade nas amostras de interesse, sendo que, recorreu-se à utilização de pipeta de vidro Pyrex $1,000 \pm 0,006$ mL apenas nas situações em que o volume disponível de amostra era insuficiente para uso do densímetro. Durante as medições, controlou-se as temperaturas ambiente e das amostras entre

20°C a 21°C. Para estimar a concentração do solvente recuperado, elaborou-se a partir de dados experimentais, uma tabela referente às densidades (g.mL^{-1}) e concentrações (% m/m) de diversas proporções da mistura acetona+água.

Com o intento de disponibilizar as informações da análise de pureza do solvente recuperado, preocupou-se com a elaboração de um laudo/FISPQ a ser fornecido junto ao produto no ato da entrega ao usuário. No laudo são apresentadas, além das condições do método e resultado cromatográfico, as informações sobre as características, riscos, medidas preventivas e remediativas para o manuseio do solvente.

3.2.3 Avaliação das condições operacionais de recuperação de solventes no sistema de destilação

Para a avaliação das condições operacionais de recuperação, foi utilizado como referência nos testes de destilação, o resíduo gerado no método de análise de alimentos (especificamente espécies forrageiras) empregados na nutrição de animais ruminantes, também conhecido como análise de FDN (fibra em detergente neutro) e FDA (fibra em detergente ácido), cuja geração ocorre no Laboratório de Nutrição Animal do CENA. Os principais motivos para essa escolha residem na boa frequência de geração, no alto teor de acetona na composição do resíduo e no interesse em reutilizar o solvente por parte do laboratório gerador.

Resumidamente, a referida análise consiste em determinar a parede celular insolúvel por meio da extração de constituintes do conteúdo celular solúvel em solução neutra de lauril sulfato de sódio e EDTA, denominada FDN. No resíduo desta extração encontram-se proteínas insolúveis, que podem ser solubilizadas, assim como a hemicelulose, através de outro processo de extração denominado FDA, em que se utiliza o brometo de cetil-trimetilamônio e ácido sulfúrico (LOURENÇO, 2010). Ao final de cada uma das duas etapas e após as amostras terem sido previamente lavadas em água, se faz necessário o uso da acetona para uma última lavagem, que por sua vez é segregada e acondicionada em recipiente específico, gerando dessa forma uma solução residual passível de destilação.

Considerando-se a importância de se avaliar diversos parâmetros relacionados à operação do sistema de recuperação de solventes, vários ensaios foram propostos e serão apresentados nos subitens a seguir.

3.2.3.1 Verificação do uso de diferentes temperaturas de aquecimento

Para a avaliação da influência do uso de diferentes temperaturas no comportamento do processo de recuperação do solvente, vários testes foram realizados em cada uma das linhas do sistema de destilação (Figura 2). Essa etapa teve a finalidade de determinar a temperatura mais adequada que permitisse obter um produto recuperado similar ao reagente P.A., considerando ainda o consumo de energia e o tempo necessário para o término do processo. Adotou-se como parâmetro para o estabelecimento das temperaturas, aquelas já utilizadas em rotina pela STGTR para recuperação de acetona e outras como segue:

- Linha A: 100°C, 110°C e 120°C;
- Linha B: 90°C, 100°C e 110°C.



Figura 2 - Sistema especial de destilação para recuperação de solventes instalado dentro de capela de exaustão, compreendido pelas linhas A e B mais banho ultratermostatizado para recirculação de água

Nota-se uma diferença nas temperaturas utilizadas entre as linhas, essa questão será apreciada posteriormente conforme descrito no item 3.2.3.3. Com relação à temperatura da água do banho ultratermostatizado, decidiu-se manter a mesma em 20°C.

Para a execução dos testes foram utilizados três diferentes lotes de resíduos, cujas gerações se deram com determinados intervalos de tempo entre si. O volume total de cada lote foi suficiente para a realização de todas as destilações em cada linha, possibilitando dessa forma realizar avaliações em triplicatas do processo de destilação para cada temperatura.

Os mesmos procedimentos utilizados na análise do solvente recuperado também foram empregados para os lotes de resíduos, porém com um enfoque adicional. Além da identificação da presença de contaminantes por meio da análise cromatográfica, usou-se essa mesma técnica para a quantificação da concentração de acetona por meio da obtenção de curva de calibração externa, empregando o uso de soluções preparadas com diferentes concentrações de acetona grau P.A-A.C.S. Este procedimento foi apropriado considerando que o resíduo não é composto exclusivamente de água e acetona, inviabilizando o uso do valor da densidade para consulta da tabela criada para estimativa da concentração.

A massa de resíduo fixada em cada processo de destilação foi de 3 kg, sendo realizadas amostragens sequenciais durante cada recuperação conforme segue: 100 mL iniciais (cabeça da destilação) coletados em 5 frascos de 20 mL; 200 mL de sucessivas amostras do destilado; até volumes finais, esses coletados em frascos de 20 mL (cauda da destilação). Após serem pesadas em balanças analítica (frascos de 20 mL) e semi-analítica (frascos de 200 mL), cada uma dessas frações foram analisadas por cromatografia gasosa e também por densidade, sendo posteriormente misturadas para compor o produto recuperado final. Este por sua vez, também foi submetido à análises cromatográficas e de densidade.

Após o término da destilação, o remanescente do resíduo que se concentra no balão (sobra da destilação), foi pesado em balança semi-analítica no dia seguinte ao teste, sendo também realizada a medição de sua densidade. Com a informação da massa das três “partes” (resíduo, recuperado final e a sobra) tornou-se possível estimar o balanço de massa do processo. Com relação à caracterização dessa amostra, decidiu-se não fazer a análise cromatográfica devido à presença de contaminantes que podem danificar principalmente injetor e coluna.

Para estimativa da possível fração de acetona que se mantém presente nessa amostra, considerou-se a equação 1.

$$F_s = \frac{M_{res} - M_{rec} - M_p}{MT_s} \times 100 \quad (1)$$

Sendo,

F_s = fração de acetona na sobra da destilação (% m/m)

M_{res} = massa de acetona no resíduo

M_{rec} = massa de acetona no recuperado

M_p = massa de acetona perdida durante a destilação obtida via balanço de massa (considerou-se que apenas a acetona é perdida durante o processo)

MT_s = massa total da sobra da destilação

Para medição do consumo de energia (kwh) em cada teste, instalou-se um medidor de energia monofásico ao sistema de destilação e ao banho ultratermostatizado. Ressalta-se que o consumo de energia com o motor de exaustão da capela foi desconsiderado, uma vez que esse EPC é colocado em funcionamento esporadicamente (como no momento da transferência do resíduo para o balão de destilação).

3.2.3.2 Otimização do consumo de energia durante o processo de destilação

Com base nos resultados obtidos nos testes anteriores, adotou-se como temperatura de trabalho para cada linha, aquelas que proporcionaram melhores resultados em um aceitável período de tempo, com isso, decidiu-se usar essas temperaturas para a realização de um novo teste no 3º lote de resíduo, em que se avaliou a possibilidade de otimização do processo de recuperação em termos de eficiência energética, com as duas linhas ligadas ao mesmo tempo.

3.2.3.3 Análise da diferença de temperatura entre as mantas de aquecimento das linhas A e B

Com o objetivo de analisar a diferença de temperatura entre as duas linhas de destilação, foram realizados dois ensaios, sendo um em cada linha, em que se

avaliaram as temperaturas programadas pelos sistemas digitais de controle de aquecimento. Este procedimento foi realizado com o uso de um termopar inserido entre a manta aquecedora e o balão (sendo a aferição realizada em apenas um ponto, cuja localização se encontrava próxima ao termostato de cada manta), e por um termômetro de vidro acoplado a uma rolha inserida em uma das bocas do balão, cuja finalidade foi medir a temperatura do líquido no interior do mesmo, este preenchido com água até metade de sua capacidade.

Inicialmente, programou-se no sistema digital a temperatura de 50°C, sendo após a estabilização da mesma, cronometrado o tempo de 15 minutos para anotação das temperaturas registradas pelo termopar e termômetro. O mesmo procedimento foi feito para as temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C e 120°C (as duas últimas temperaturas foram empregadas apenas na linha A).

3.2.4 Estimativa de custos

Outro aspecto considerado na pesquisa foi a avaliação do custo, uma vez que, caso esse seja proibitivo em comparação a outras tecnologias disponíveis, praticamente inviabiliza-se sua operacionalização. Neste contexto, para estimar os dispêndios na recuperação de cada quilograma de solvente, ponderou-se os gastos com a depreciação dos equipamentos, energia e hora/atividade do operador responsável pelo tratamento. O custo aferido, diretamente relacionado ao balanço de massas do processo, foi comparado ao valor do reagente comercial P.A-A.C.S e aos gastos com um eventual destinação dos resíduos para incineração, permitindo-se avaliar a economicidade das ações.

3.2.5 Avaliação da qualidade do solvente recuperado

Além da análise dos resultados cromatográficos e das aferições de densidade, ambos realizados em todos os testes anteriores, decidiu-se inserir também a análise do índice de refração (propriedade física utilizada para a identificação de líquidos) como um terceiro parâmetro para avaliação da qualidade do solvente recuperado. Por se tratar de uma análise comparativa, essa avaliação foi realizada em apenas duas amostras do solvente, resultantes do teste que

compreendeu o uso das duas linhas ligadas simultaneamente (conforme item 3.2.3.2). Dessa forma, tornou-se possível obter mais informações acerca da qualidade do produto recuperado e também avaliar a possibilidade de uma futura implantação do uso da avaliação do índice de refração pela STGTR.

3.2.6 Estudo comparativo da sustentabilidade dos tratamentos aplicáveis aos resíduos: Destilação *versus* Incineração

Para o estudo da análise comparativa entre os tratamentos aplicáveis aos resíduos contendo solventes (destilação *versus* incineração), utilizou-se o software de fonte aberta *Ecosolvent*[®] v.1.0.1. Capello, Hellweg e Hungerbühler (2008), criadores do software, referem-se ao mesmo como sendo uma ferramenta de avaliação de ciclo de vida, que permite uma comparação em termos ambientais, da destilação de soluções residuais de solventes, com tratamentos térmicos em incineradores industriais de produtos químicos ou fornos para produção de cimento (coprocessamento).

Graças aos modelos de análise de inventário de ciclo de vida das referidas tecnologias de tratamento, informações sobre emissões de gases, geração de coprodutos, uso de insumos, entre outros impactos ambientais, são possíveis de serem calculadas. Os referidos modelos são baseados nos inventários disponibilizados pela Associação sem fins lucrativos *Ecoinvent*, representada atualmente por institutos do *ETH Domain* e pelo *Swiss Federal Offices*, cujos esforços possibilitam manter um banco de dados com várias publicações relacionadas a estudos sobre análise de ciclo de vida de diferentes processos industriais.

Para realizar a avaliação, considerou-se como unidade funcional a massa usada nos testes de destilação, ou seja, 3 kg de resíduo. Dentre os indicadores ambientais disponibilizados pelo software para quantificação dos impactos, foi utilizado o *Eco-indicator 99*. Fornecendo os resultados em valores numéricos denominados ecopontos, o referido indicador quantifica os prejuízos à vida humana e ao meio ambiente provocados por todas as emissões e danos aos recursos naturais.

As demais informações necessárias para alimentar o software, como composição do resíduo, consumo de energia, quantidade e qualidade do solvente recuperado, distância percorrida no transporte dos resíduos para uma eventual incineração, entre outras, foram adquiridas, principalmente, através dos testes realizados. No que se refere às informações relacionadas à pré-tratamentos, usos de auxiliares (como por exemplo o uso de substâncias arrastadoras no caso de misturas azeotrópicas) e outras que não condiziam com a realidade da pesquisa, foram preenchidas como não utilizadas ou zeradas quando havia a necessidade de inserir valores numéricos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Diagnóstico da aquisição e manipulação de solventes orgânicos e da gestão de resíduos contendo solventes no CENA/USP

Com a tabulação das respostas coletadas pela aplicação das entrevistas, foi possível diagnosticar as etapas envolvidas na manipulação dos solventes e na gestão dos resíduos gerados pelos principais laboratórios usuários dessas substâncias. Ao total foram visitados seis diferentes laboratórios, a saber: Melhoria de Plantas; Nutrição Animal; Ecotoxicologia; Radiobiologia e Ambiente; Carbono 14; e Biotecnologia Vegetal. Nestes locais foram entrevistadas 16 pessoas, um público que correspondia a aproximadamente 5% da comunidade acadêmica do CENA/USP e 15% dos colaboradores destes laboratórios no período em que foram realizadas as entrevistas (maio/2015).

A questão inicial (Apêndice A) da entrevista tinha como objetivo identificar os solventes orgânicos usados nas rotinas laboratoriais, sendo assim, perguntou-se aos entrevistados quais solventes os mesmos faziam uso. A Tabela 1 apresenta as respostas coletadas em cada laboratório visitado.

Tabela 1 - Solventes mencionados pelos entrevistados por laboratório visitado

Local	Solventes mencionados
Lab. de Melhoria de Plantas	Acetona, Metanol, Etanol, Isopropanol, Clorofórmio, Fenol
Lab. de Nutrição Animal	Acetona, Metanol, Etanol, Isopropanol, Butanol, Acetonitrila, Clorofórmio, Diclorometano, Tolueno, Formol, Éter etílico, Acetato de etila
Lab. de Ecotoxicologia	Acetona, Metanol, Etanol, Clorofórmio, Isopropanol, Acetonitrila, Diclorometano, Tolueno, Hexano, Acetato de etila
Lab. de Radiobiologia e Ambiente	Acetona, Metanol, Etanol, Diclorofenol
Lab. Carbono 14	Acetona, Etanol, Tolueno, Benzeno, Tricloroetileno, Éter de petróleo
Lab. de Biotecnologia Vegetal	Etanol, Isopropanol, Clorofórmio, Fenol, Trizol

A análise da tabela anterior permite a identificação de quais solventes estão presentes nas atividades de cada laboratório, ainda que o volume utilizado não esteja sendo considerado. Com essa informação é possível realizar uma rápida comparação com os solventes mais usados identificados através dos históricos de geração de resíduos, que foram: acetona, acetonitrila, butanol, clorofórmio, diclorometano, etanol, isopropanol, metanol e tolueno, notando uma clara coerência entre as informações.

Devido aos riscos envolvidos na manipulação dessas substâncias, buscou-se na questão 2 (Apêndice A) avaliar o conhecimento dos entrevistados acerca desse assunto. Todas as pessoas disseram conhecer os perigos envolvidos ou inerentes à manipulação dos solventes, e quando solicitados que mencionassem exemplos, os mais citados foram: toxicidade, volatilidade, carcinogenicidade e inflamabilidade. Na sequência, perguntou-se na questão 3 (Apêndice A), quais foram as fontes de informação usadas pelos entrevistados para obter acesso aos conhecimentos citados por eles na questão anterior, sendo que 44% responderam internet, 44% outros (rótulo e treinamento), 38% orientação pelos docentes, 31% livros e 25% FISPQ. Na teoria, as pessoas demonstraram estar conscientes dos principais perigos da manipulação dos solventes, sendo o primeiro passo para um manejo seguro, pois conhecendo as características de periculosidade, maiores são as chances da prevenção de danos e acidentes.

A questão 4 (Apêndice A) abordava sobre o local de armazenamento dos solventes usados em rotina. A Figura 3 apresenta a totalidade das respostas. A grande maioria dos entrevistados respondeu que realiza o armazenamento em armários comuns, sendo que o item "Outros" refere-se ao armazenamento em depósito de alvenaria. O local de armazenagem deve, preferivelmente, apresentar meios de proteção quanto aos produtos ali estocados, seja uma barreira física, um sistema de exaustão/ventilação e/ou o afastamento de fontes que possam gerar ignição. Os entrevistados que responderam armazenar os solventes sobre ou sob a bancada deveriam repensar tal forma de estocagem, pois além de ocuparem uma possível área de trabalho, não apresentam nenhuma proteção em relação a essas substâncias.

Com relação aos entrevistados que responderam realizar a armazenagem em armários comuns, deve-se levar em consideração a possível presença de outras substâncias incompatíveis localizadas no mesmo armário, como determinados ácidos e produtos oxidantes, sendo recomendado manter uma certa distância entre esses compostos.

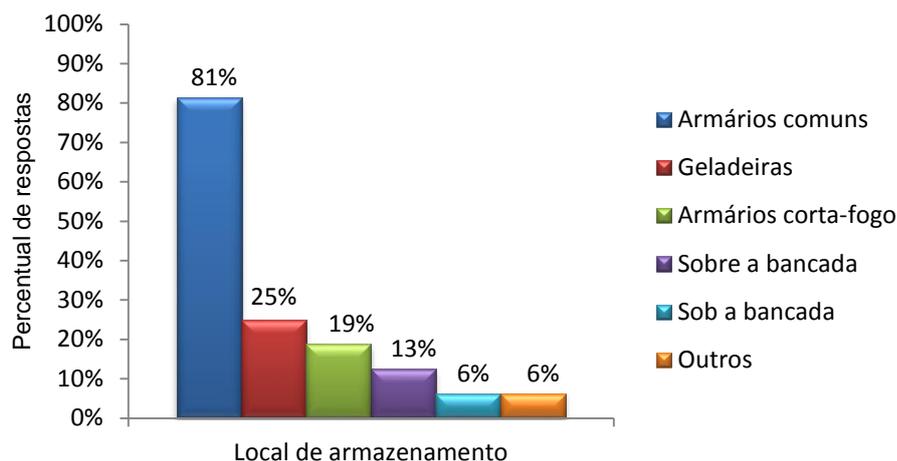


Figura 3 - Declaração dos entrevistados sobre o local de armazenamento dos solventes usados em rotina (questão 4)

Quando questionados sobre o uso de equipamentos de proteção individual ou coletivo durante o manuseio dos solventes (questão 5, Apêndice A), todos os entrevistados responderam fazer uso de tais equipamentos. Na questão 6 (Apêndice A) questionou-se, então, quais seriam os equipamentos utilizados, sendo que 100% dos entrevistados indicaram o uso de luvas, jaleco e capela, 56% o uso de óculos e 50% o uso de protetor respiratório. Porém, em alguns casos, foi possível presenciar pessoas que alegaram o uso de determinados equipamentos, mas que não o utilizavam de fato durante suas análises, algo comum de ser encontrados nos laboratórios devido ao excesso de confiança ou até mesmo ao descaso, o que pode ocasionar situações de possíveis riscos a saúde dessas pessoas.

Como resposta da questão 7 (Apêndice A), todos os entrevistados alegaram realizar a segregação das soluções residuais contendo solventes orgânicos (desde que não tenha ocorrido alguma mistura no processo analítico) durante o acondicionamento dessas frações. Essa correta separação, além de prevenir reações indesejáveis, viabiliza a posterior recuperação de determinados solventes,

pois misturas indevidas podem interferir no processo de destilação, afetando a qualidade do solvente recuperado.

Na questão 8 (Apêndice A) perguntou-se quais são os recipientes usados para o acondicionamento dos solventes residuais. As respostas obtidas foram frascos de vidro de 1 L ou 4 L, bidão e embalagens plásticas de 5 L ou 20 L. É importante ressaltar que o uso de bidão (recipiente específico para substâncias inflamáveis) foi citado por apenas duas pessoas de um mesmo laboratório, devido a acidentes passados ocasionado pelo uso de recipiente inapropriado para o resíduo.

Com relação à identificação desses recipientes (questão 9, Apêndice A), todos entrevistados responderam usar o rótulo padrão do PGRQ do CENA. Essa padronização na rotulagem permite aos geradores informarem, por exemplo, a composição de seus resíduos, subsidiando as tomadas de decisões sobre qual será o melhor destinação para esses volumes. Porém, ainda é possível se deparar com situações em que se encontram informações muito erradas sobre as estimadas concentrações dos constituintes do resíduo e também situações em que o rótulo está ausente, sendo o mesmo substituído por fitas adesivas com apenas algumas informações sobre o resíduo.

Da mesma forma que perguntou-se qual era o local de armazenagem dos solventes usados em rotina, a questão 10 (Apêndice A) buscou identificar quais eram os locais de armazenagem dos resíduos contendo solventes. A Figura 4 representa as informações obtidas, sendo o item “Outros” as respostas dos entrevistados que apontaram realizar a armazenagem em capelas e em prateleiras. As mesmas observações feitas na estocagem dos solventes citadas na questão 4 podem ser feitas aqui novamente, acrescentado nesse caso a importância de não manter esses resíduos por muito tempo no laboratório, sendo recomendado solicitar a retirada dos mesmos sempre que necessário, evitando assim o acúmulo de passivos e facilitando o gerenciamento de tais soluções.

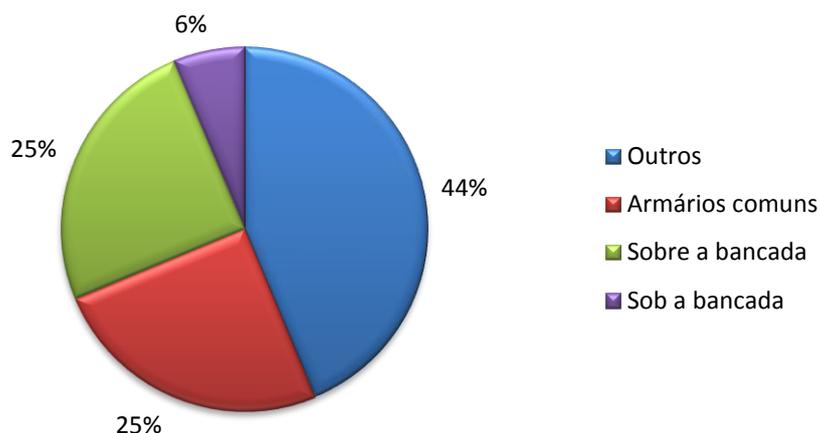


Figura 4 - Declaração dos entrevistados sobre o local de armazenamento dos resíduos contendo solventes (questão10)

Quando questionados sobre a frequência de retirada dos resíduos contendo solventes (questão 11, Apêndice A), 50% dos entrevistados não tinham certeza sobre essa informação, 31% responderam ser mensal e 19% quinzenal. A metade dos entrevistados que responderam não ter certeza é representada em grande maioria por alunos, evidenciando um envolvimento quase que exclusivo dos funcionários no que se refere ao encaminhamento interno dos resíduos. Conforme mencionado no fim do parágrafo anterior, nota-se que não ocorre um acúmulo muito grande de resíduos nos laboratórios geradores, estando as frequências citadas relacionadas com as diferentes demandas de análises. Isso ocorre devido à existência de um Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos na Instituição que atua de forma dinâmica no manejo correto dos ativos gerados, tornando o acúmulo de passivos cada vez mais raro de ser encontrado.

Outro assunto abordado na entrevista foi a aceitação do uso de solventes orgânicos recuperados e solventes (reagentes grau P.A.-A.C.S.) fora do prazo de validade, questões 12 e 17 (Apêndice A) respectivamente. Com relação à aceitação dos solventes recuperados, percebe-se na Figura 5 que pouco mais da metade dos entrevistados se demonstraram receptivos aos usos de tais substâncias. Ao mesmo tempo, ninguém demonstrou restrição quanto ao uso de solvente fora do prazo de validade.

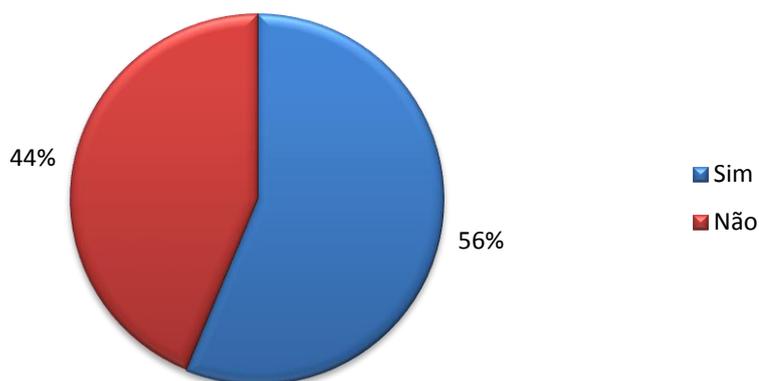


Figura 5 - Opinião dos entrevistados a respeito da aceitação do uso de solventes recuperados (questão 12)

Para identificar de forma mais detalhada os assuntos relacionados aos solventes recuperados, aplicou-se as questões 13 e 14 (Apêndice A) para os entrevistados que responderam de forma positiva sobre a aceitação dessas substâncias e as questões 15 e 16 (Apêndice A) para aqueles que responderam de forma negativa.

A questão 13 (Apêndice A) buscava identificar em qual etapa de trabalho esses solventes estavam sendo usados (Figura 6). Nota-se que além da utilização na limpeza de materiais e vidrarias, que representa um uso menos nobre, tem-se um significativo uso em etapas de trabalho de processos analíticos. O item “Outros” representa um uso específico em um banho criogênico (gelo seco + etanol). Como complemento, a questão 14 (Apêndice A) analisava qual era a opinião dessas pessoas sobre a qualidade desses produtos, sendo que 100% responderam ser satisfatória, o que serve para corroborar ainda mais a qualidade e o incentivo ao uso dos solventes recuperados.

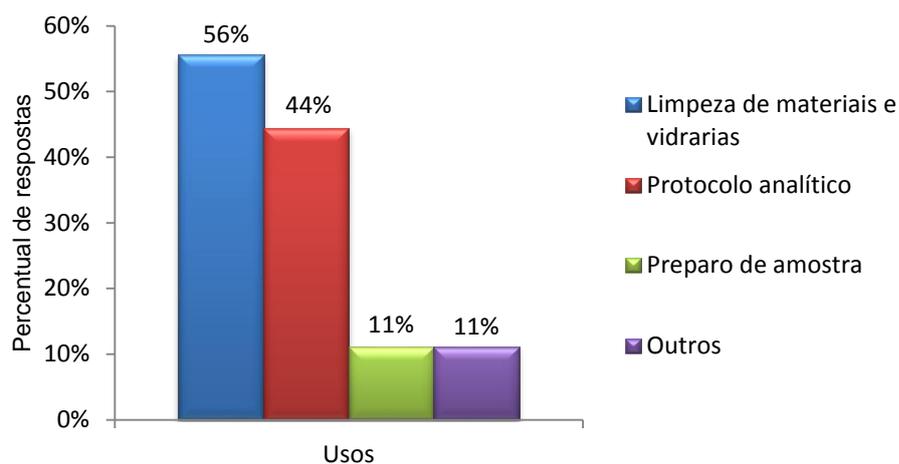


Figura 6 - Respostas dos entrevistados que afirmaram fazer uso de solventes recuperados, em relação à etapa de trabalho na qual se emprega o uso de tais produtos (questão 13)

A questão 15 (Apêndice A) possibilitou identificar os motivos que justificariam a opção dos entrevistados que responderam não usar solventes recuperados, sendo encontradas diferentes opiniões, como nota-se na Figura 7. O item “Outros” refere-se a experiências mal sucedidas decorrentes do uso de solventes recuperados, porém, caso houvesse uma análise da qualidade dessas substâncias, o problema poderia ter sido evitado; falta de disponibilidade do recuperado; e especificidade da análise que não permite o uso do solvente recuperado. Nesse contexto, percebe-se a importância de uma maior divulgação da possibilidade de recuperação de solventes na instituição e da qualidade desses produtos. Obviamente, determinadas análises demandam um elevado grau de pureza em seus reagentes, o que inviabilizaria o uso dos solventes recuperados, mas para outras análises seria possível a realização de testes para verificação da possibilidade de seu uso, diminuindo dessa forma os receios e as opiniões contrárias ao uso de tais produtos.

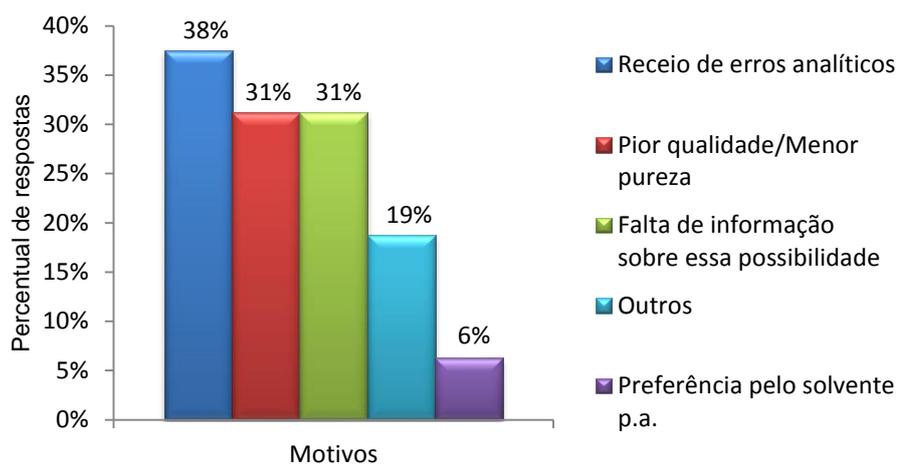


Figura 7 - Justificativa dos entrevistados que declaram não usar solventes recuperados (questão 15)

Para finalizar a entrevista e complementar a pergunta anterior, os entrevistados foram questionados na questão 16 (Apêndice A), se uma análise mais completa (via cromatografia gasosa) da qualidade dos solventes recuperados poderia servir de estímulo para a reutilização desses produtos, sendo que 87% demonstram interesse no uso dessas substâncias, evidenciando uma possível tendência no aumento dos índices de uso a partir do estabelecimento de um protocolo de análise para um maior controle de qualidade.

Com relação à etapa do diagnóstico que envolveu o trabalho de coleta de dados junto ao Setor de Compras e Almoxarifado e à STGTR, foi possível contabilizar as quantidades de solventes orgânicos que entraram na instituição nos anos de 2014 e 2015, assim como os resíduos contendo essas substâncias gerados nesse mesmo período. Esses dados estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidades de solventes adquiridos pelos laboratórios do CENA/USP e gerados como resíduos durante os anos de 2014 e 2015

Ano	Solventes comprados (L)	Resíduos Gerados (L)***	Solventes recuperados (L)
2014	146,2*	508	139
2015	49,5**	444	81,5

*Solventes adquiridos: acetona, clorofórmio, álcool butílico, tolueno, acetonitrila, etanol e éter de petróleo

**Solventes adquiridos: clorofórmio, diclorometano, hexano, acetato de etila, acetona, éter etílico e tolueno

***Em relação aos resíduos gerados, os volumes representam o total da geração, incluindo outras substâncias (como água)

Nota-se, com base nos dados apresentados, um baixo volume de solventes comprados, principalmente no ano de 2015 e um volume muito superior de resíduos gerados. No que se refere às baixas quantidades e diversidades de solventes orgânicos adquiridos, algumas hipóteses podem ser formuladas para explicar essa questão:

- presença de estoque dessas substâncias nos laboratórios, evitando a necessidade de compras;
- pedidos de compras estarem sendo feitos sem o conhecimento dos setores administrativo e financeiro da instituição (compra direta);
- algumas pesquisas podem ter sido realizadas em parceria com outras instituições, sendo os reagentes comprados com verba dessas instituições, e os resíduos gerados culminaram por serem coletados pela STGTR do CENA.

O referido diagnóstico é um indicador de que a gestão de compras e estocagem desses solventes é passível de aprimoramento, o que vem de encontro com um cenário no qual a fiscalização pelos órgãos competentes (Polícia Federal) é cada vez mais rígida. De modo semelhante, tem-se um bom exemplo de gestão organizada de produtos químicos em execução na Instituição em relação aos produtos controlados pelo exército, podendo servir de referência para a realização de um maior controle nos demais produtos químicos. Para isso, se faz necessária a criação de mecanismos que possibilitem um real conhecimento das substâncias que entram na instituição, como a criação de um sistema informatizado para pedidos de compras e um almoxarifado central para recebimento e estocagem dos produtos químicos, levando em consideração ainda a agilidade e a segurança no processo.

4.2 Procedimentos analíticos para avaliação da qualidade dos solventes orgânicos recuperados

Para a realização dos primeiros testes cromatográficos em acetona grau P.A-A.C.S visando a implementação do método a ser usado nas análises, tomou-se como referência para o estabelecimento das condições iniciais de temperatura do injetor, forno e detector, as mesmas usadas pelo Setor Técnico de Tratamento de Resíduos Químicos e Solventes do Instituto de Química (STRES-IQ/USP) para

análise de solventes recuperados, quais são 250°C, 40°C e 300°C, respectivamente, mesmo havendo diferenças entre as fases estacionárias e móveis empregadas. Para a vazão do gás de arraste, adotou-se inicialmente o valor de 2,0 mL/min. Mantendo essas mesmas condições, outros testes se procederam nos demais solventes (também grau P.A-A.C.S) identificados como mais utilizados pelos laboratórios do CENA.

Por se tratar de análises de compostos voláteis, decidiu-se diminuir a temperatura do injetor para 200°C durante a realização de novos testes, garantindo dessa forma que não houvesse possibilidade de decomposição térmica de certos solventes com baixo ponto de ebulição, ao mesmo tempo em que elevou-se a temperatura do forno para 50°C na intenção de melhorar a simetria dos picos e também verificar a influência no tempo de retenção de cada substância. Com relação à temperatura do detector manteve-se a mesma em 300°C, já que para operações com detector FID recomenda-se o uso dessa temperatura, podendo ser até maior.

Nesse momento dos testes, a maior dificuldade estava na proximidade dos tempos de retenção de certos solventes, sendo assim, optou-se pelo uso de uma programação de temperatura (ao contrário dos testes isotérmicos feitos até então), pois segundo Collins, Braga e Bonato (2006), além de melhorar a separação, há uma diminuição no tempo de corrida (fator muito importante, tendo em vista o número de amostras coletadas em cada processo de destilação), proporcionando uma melhor simetria nos picos e melhorando a detectabilidade para os compostos com tempos de retenção mais longos. Por se tratar de uma análise para avaliação da qualidade do solvente recuperado, é muito importante que se favoreça as condições para o aparecimento, se obviamente estiverem presentes, de todos os traços de contaminantes. Mudanças na vazão do gás de arraste também foram testadas na tentativa de melhorar a distribuição dos tempos de retenção.

Após a realização dos testes cromatográficos para determinação das condições operacionais de trabalho, ficaram definidos os seguintes parâmetros:

- Temperatura do injetor = 200°C
- Injeção modo Split na proporção 75:1
- Programação da temperatura da coluna = 40°C por 2 min, 15°C.min⁻¹ até 190°C

- Temperatura do detector = 300°C
- Vazão do gás de arraste = 1,5 mL.min⁻¹
- Volume da amostra = 1 µL
- Tempo total: 12 minutos

A título de ilustração, a Figura 8 apresenta um cromatograma da acetona grau P.A-A.C.S com uma pureza de 99,978%, obtido de acordo com as condições citadas acima e usado como referência para comparação nas análises de pureza do solvente recuperado.

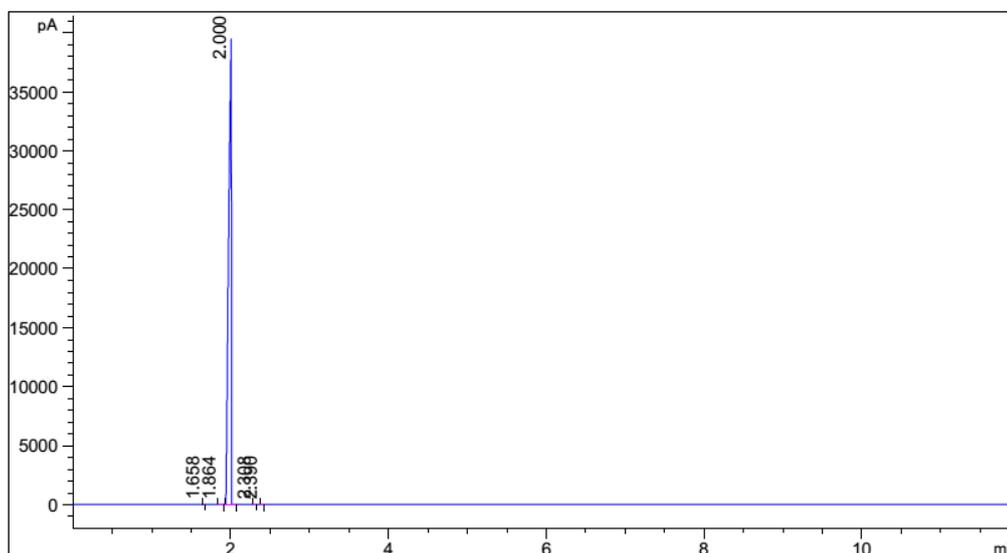


Figura 8 - Cromatograma de acetona P.A-A.C.S nas condições definidas (Coluna HP-INNOWAX, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme de 0,15 µm; fase móvel: nitrogênio a 1,5 mL.min⁻¹; temperatura do injetor: 200°C; temperatura da coluna: 40°C por 2 minutos a 190°C a 15°C.min⁻¹; detecção por ionização em chama, 300°C)

Estabelecidas as condições, criou-se um banco de dados com os tempos de retenção dos principais solventes utilizados na Instituição (Tabela 3), para serem usados nas futuras identificações desses compostos em outras soluções residuais de interesse e, principalmente, para avaliar a eficiência do processo de destilação, analisando a presença dessas moléculas, assim como possíveis contaminantes no produto recuperado.

Tabela 3 - Tempo de retenção dos principais solventes usados pelos laboratórios do CENA/USP

Solvente	Tempo de retenção (minutos)
Acetona	2,000
Diclorometano	2,565
Metanol	2,584
Isopropanol	2,851
Etanol	2,907
Acetonitrila	3,528
Clorofórmio	3,537
Tolueno	3,877
Butanol	5,165

Nota-se principalmente para os solventes metanol e diclorometano, assim como para clorofórmio e acetonitrila, que os tempos de retenção se mantiveram muito próximos, não sendo suficiente o uso da programação de temperatura para separá-los. O limitante nessa questão recai sobre a coluna usada, sendo a mesma não possuidora de comprimento e/ou espessura do filme suficientes para uma melhor separação dessas substâncias, porém, isso não se tornou um fator agravante para o desenvolvimento da pesquisa.

Após as etapas preliminares, foi possível aplicar a metodologia de análise nas amostras de interesse, que nesse trabalho são representadas pelo resíduo contendo acetona, água e outros componentes em menor quantidade usados na extração das amostras vegetais, assim como materiais orgânicos em suspensão e dissolvidos dessas amostras; pelas várias frações do solvente recuperado coletadas ao longo da destilação; e pelo produto recuperado final (junção de todas as frações).

As aferições de densidade também foram feitas nas mesmas amostras mencionadas no parágrafo anterior, sendo incluída agora a sobra da destilação, porém, essa informação foi usada na estimativa da concentração, conforme consulta à Tabela 4, elaborada de forma experimental, apenas dos solventes recuperados, tendo em vista que as demais amostras não se tratavam de misturas binárias de acetona e água.

Tabela 4 - Dados experimentais de densidades a 20°C para misturas binárias acetona+água com diferentes concentrações

Concentração de acetona		Densidade (g.ml ⁻¹)
% em volume	% em massa	
100	100	0,7915
99	98,7	0,7935
98	97,5	0,7987
97	96,2	0,8015
96	95,0	0,8077
95	93,8	0,8106
94	92,5	0,8150
93	91,3	0,8178
92	90,1	0,8219
91	88,9	0,8261
90	87,7	0,8295
80	76,0	0,8599
70	64,9	0,8873
60	54,3	0,9093
50	44,2	0,9316

Como exemplo do laudo/FISPQ elaborado para ser entregue junto ao produto recuperado, o qual apresenta as informações referentes à análise cromatográfica e aos riscos inerentes do solvente, encontra-se no Apêndice B um modelo contendo, a título de ilustração, uma análise feita em acetona P.A-A.C.S.

4.3 Avaliação das condições operacionais de recuperação de solventes no sistema de destilação

No total foram realizadas 20 destilações, destas, 18 foram executadas durante os testes para avaliação da influência do uso de diferentes temperaturas de aquecimento, sendo que para cada temperatura testada, 3 repetições foram analisadas em cada linha. As outras 2 destilações foram realizadas durante o teste

em que se avaliou a possibilidade de redução do consumo energético durante o processo, já com as temperaturas estabelecidas para as linhas.

4.3.1 Verificação do uso de diferentes temperaturas de aquecimento

Após a realização da análise cromatográfica do primeiro lote de resíduo para estimativa da concentração de acetona e confirmação da ausência de outros solventes orgânicos que poderiam interferir na qualidade do produto recuperado, procedeu-se o teste inicial na linha A, sendo empregada a temperatura de 120°C, correspondente àquela já usada para a recuperação de acetona nessa linha, sendo na sequência realizados novos testes a 110°C e 100°C respectivamente. Optou-se pelo uso de temperaturas menores para estabelecer qual seria o limite para uso nos testes sem extrapolar o tempo estabelecido de 9 horas. Devido ao elevado tempo necessário para a conclusão do último teste nessa linha, não foram realizados mais testes com outras temperaturas.

Com relação aos testes realizados na linha B, usou-se inicialmente no primeiro lote de resíduo a temperatura já utilizada para a recuperação de acetona na linha, ou seja, 100°C. O teste seguinte se deu a 90°C, porém, devido ao elevado tempo de destilação, decidiu-se usar no teste seguinte, uma temperatura maior que a do teste inicial, sendo estabelecida a temperatura de 110°C.

Assim como para o primeiro lote, as mesmas temperaturas foram empregadas em cada uma das linhas para realização dos testes no segundo e terceiro lotes, posteriormente às análises cromatográficas do resíduo, estando os resultados médios obtidos para cada temperatura discriminadas nas Tabelas 5 e 6, correspondentes às linhas A e B, respectivamente. Os resultados individuais de todos os testes se encontram no Apêndice C, assim como os gráficos referentes ao comportamento da vazão, densidade e pureza das frações coletadas ao longo das destilações que se encontram no Apêndice D.

Deve-se ressaltar que, diferentemente do primeiro e segundo lotes, o terceiro apresentou uma concentração muito menor de acetona e, conseqüentemente, uma maior densidade. Para identificar a causa dessa mudança na característica do resíduo, se fez necessário indagar a técnica responsável pelo laboratório gerador, que após realizar uma averiguação, relatou um descarte de águas de lavagens de cadinhos contendo amostras vegetais no recipiente para acondicionamento do

resíduo de acetona, aumentando dessa forma o teor de água na solução residual, assim como a presença de materiais particulados e surfactantes.

Esse fato ilustra as situações em que a segregação dos resíduos não é feita de forma correta, acarretando na mistura indevida de substâncias. Felizmente, nessa ocorrência não foi inviabilizado o processo de recuperação da acetona, mas serve de exemplo para alertar a necessidade da constante conscientização dos usuários dos laboratórios para o correto descarte dos resíduos.

Tabela 5 - Médias e desvio padrão dos resultados obtidos nos testes de destilação realizados na linha A

Parâmetro	Resultados		
Concentração de acetona no resíduo (%m/m)	72 ± 9		
Densidade do resíduo (g.mL ⁻¹) à 21°C	0,874		
Massa do resíduo (g)	3.000,34	3.000,43	3.000,66
Temperatura de destilação (°C)	100	110	120
Tempo de destilação (min)	479,2 ± 23,6	336,1 ± 1,2	275,9 ± 10,8
Consumo de energia (kwh)	3,8 ± 0,2	2,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Pureza do recuperado (%)	99,874 ± 0,035	99,840 ± 0,051	99,808 ± 0,063
Concentração de acetona no recuperado (%m/m)	98,2 ± 0,1	97,9	97,3 ± 0,3
Densidade do recuperado (g.mL ⁻¹) à 20°C	0,795	0,797	0,799
Massa do recuperado (g)	1.959,53 ± 306,85	2.027,99 ± 309,89	2.066,87 ± 301,08
Fração de acetona na sobra da destilação (%)	15,2 ± 1,2	10,7 ± 2,4	8,9 ± 1,5
Densidade da sobra da destilação (g.mL ⁻¹) à 21°C	0,992 ± 0,005	0,995 ± 0,006	0,999 ± 0,005
Massa da sobra da destilação (g)	967,58 ± 311,28	916,59 ± 313,88	886,00 ± 307,43
Perda de massa (g)	73,23 ± 8,73	55,85 ± 7,35	47,80 ± 6,10

Tabela 6 - Médias e desvio padrão dos resultados obtidos nos testes de destilação realizados na linha B

Parâmetro	Resultados		
Concentração de acetona no resíduo (%m/m)	72 ± 9		
Densidade do resíduo (g.mL ⁻¹) à 21°C	0,874		
Massa do resíduo (g)	3.000,14	2.999,48	2.998,75
Temperatura de destilação (°C)	90	100	110
Tempo de destilação (min)	396,8 ± 19,2	271,9 ± 15,2	193,7 ± 0,8
Consumo de energia (kwh)	3,3 ± 0,2	2,5 ± 0,1	2,0 ± 0,1
Pureza do recuperado (%)	99,867 ± 0,046	99,837 ± 0,045	99,799 ± 0,063
Concentração de acetona no recuperado (%m/m)	98,2 ± 0,1	97,8 ± 0,1	97,2 ± 0,2
Densidade do recuperado (g.mL ⁻¹) à 20°C	0,795	0,797	0,799
Massa do recuperado (g)	1.938,11 ± 343,01	2.010,29 ± 338,22	2.055,53 ± 322,23
Fração de acetona na sobra da destilação (%)	16,3 ± 3,5	12,2 ± 2,5	10,9 ± 2,7
Densidade da sobra da destilação (g.mL ⁻¹) à 21°C	0,989 ± 0,001	0,994 ± 0,005	0,999 ± 0,005
Massa da sobra da destilação (g)	989,22 ± 345,79	937,60 ± 335,09	906,2 ± 329,24
Perda de massa (g)	72,80 ± 8,33	51,59 ± 3,61	36,86 ± 5,94

Para todas as temperaturas testadas em ambas as linhas, foram notadas pequenas diferenças no tocante a pureza do solvente recuperado, evidenciando a eficiência de purificação do processo mesmo nas maiores temperaturas avaliadas. Já em relação aos valores aferidos de densidade, foi possível notar um moderado aumento à medida que elevou-se a temperatura de aquecimento do sistema, evidenciando um crescente arraste indesejável de vapor de água junto à acetona.

Em contrapartida, o aumento da temperatura proporcionou menores tempos de destilação e conseqüentemente menores consumos de energia, mesmo com a elevação da potência do sistema de aquecimento. Com relação a perda de massa do recuperado nos eventuais vazamentos presentes nas extremidades da coluna, nota-se também uma leve redução com o uso crescente da temperatura.

A partir da tendência encontrada, segundo a qual aumentando-se a temperatura ocorre diminuição na pureza e concentração do solvente recuperado, no tempo de destilação, no consumo de energia e na perda de massa de acetona no processo, torna-se difícil estabelecer qual seria a melhor condição operacional, uma vez que tais resultados refletem vantagens e desvantagens com a elevação ou diminuição da temperatura. Se a prioridade estiver em obter um solvente recuperado nas melhores condições possíveis, deve-se adotar o uso das temperaturas menores, podendo ainda ser avaliado futuramente o uso de temperaturas inferiores as mínimas testadas para cada linha, mesmo que se demande mais tempo de destilação e se recupere um volume menor de solvente. Caso contrário, se a prioridade estiver no tempo de trabalho, recomenda-se o uso das temperaturas maiores, mesmo reduzindo a qualidade do produto final. Da mesma forma, novos testes podem ser feitos com temperaturas mais elevadas quando sabe-se que o solvente recuperado será empregado em usos menos nobres, como por exemplo na limpeza de vidrarias e em outros casos que não demandem uma qualidade excessivamente alta.

Analisando os gráficos que constam nas Figuras 10 a 15 que se encontram no Apêndice D, relativos à vazão, densidade e pureza correspondentes às amostragens sequenciais coletadas durante cada teste, é possível visualizar, de forma mais detalhada, a influência da temperatura durante o processo de destilação. Nota-se que as temperaturas máximas proporcionaram vazões (volume de acetona recuperada por minuto) aproximadamente duas vezes superiores às mínimas aferidas, conseqüentemente, apresentaram reduções mais acentuadas de vazão nas últimas frações coletadas. Deve-se ressaltar que o leve aumento de vazão observado nas frações finais se deve ao aumento de 10°C no aquecimento para obtenção de maiores quantidades do solvente, pois com a mudança na composição do resíduo com o decorrer da destilação, o uso de um maior aquecimento contribui para volatilizar a acetona remanescente no balão.

Influenciada diretamente pela vazão, a densidade se mostrou mais elevada, conforme já mencionado, com o aumento da temperatura. Porém, nota-se que as frações iniciais e finais praticamente não apresentaram diferenças significativas de densidade entre as temperaturas usadas, pois inicialmente ocorre uma primeira evaporação apenas do composto mais volátil (acetona), sendo que, com o decorrer do processo, o arraste de pequenas frações do composto menos volátil (água) se

torna mais frequente, elevando dessa forma a densidade, que por sua vez torna a ser reduzida com a diminuição da vazão nas frações finais.

A pureza se mostrou menos influenciada pela variação da temperatura, porém, analisando as frações sequenciais de cada teste, nota-se uma constante queda desse parâmetro com o decorrer da destilação, ocasionado pela diminuição de acetona no resíduo e conseqüente concentração dos contaminantes, tornando maior a possibilidade de compostos indesejáveis serem arrastados mesmo com a diminuição da vazão. O aumento da pureza nas frações finais ocorre devido à elevação da temperatura de aquecimento citada anteriormente, fazendo com que haja o aumento na vazão e, conseqüentemente, uma maior proporção de acetona nessas frações, que se mantém por pouco tempo até uma nova tendência de queda na pureza.

Finalmente, é importante destacar que, com o desgaste das mantas de aquecimento e dos balões ao longo do tempo, tem-se uma tendência do uso de temperaturas cada vez menores, pois a transferência de calor torna-se maior. Do mesmo modo, caso haja a substituição dos balões ou a troca das resistências das mantas, haverá a necessidade de se atentar para pequenas variações nas condições operacionais estabelecidas, ficando a cargo do operador observar as mudanças no comportamento do processo de destilação, como alterações no tempo e na qualidade do solvente recuperado.

4.3.2 Otimização do consumo de energia durante o processo de destilação

Para a condução do teste que avaliou a possibilidade de redução do consumo de energia, ficaram estabelecidas as temperaturas de 110°C e 100°C para as linhas A e B respectivamente. Mesmo não havendo sido encontradas diferenças muito significativas entre os parâmetros avaliados, optou-se pelo uso das temperaturas citadas, objetivando a obtenção de um produto recuperado nas melhores condições em um período de tempo que não ultrapassasse 6 horas de destilação. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos quando se usou as duas linhas operando simultaneamente.

Tabela 7 - Resultados obtidos com as duas linhas do sistema de destilação operando simultaneamente

Parâmetro	Resultados	
	A	B
Linha de destilação	A	B
Lote do resíduo	3º	3º
Concentração de acetona no resíduo (%m/m)	59	59
Densidade do resíduo (g.mL ⁻¹) à 21°C	0,911	0,911
Massa do resíduo (g)	2.999,95	2.999,93
Temperatura de destilação (°C)	110	100
Tempo de destilação (min)	330,38	260,85
Consumo de energia (kwh)	3,8	
Pureza do recuperado (%)	99,843	99,836
Concentração de acetona no recuperado (%)	97,9	97,9
Densidade do recuperado (g.mL ⁻¹) à 20°C	0,797	0,797
Massa do recuperado (g)	1.513,43	1.510,33
Fração de acetona na sobra da destilação (%m/m)	15,6	16,4
Densidade da sobra da destilação (g.mL ⁻¹) à 21°C	1,004	1,002
Massa da sobra da destilação (g)	1.426,68	1.441,37
Perda de massa (g)	59,84	48,23

Para aferir o balanço energético no processo, comparou-se o consumo de energia medido no último teste com os consumos anteriores em cada linha, executados de forma separada e nas respectivas temperaturas usadas, realizados no terceiro lote, conforme consta no Apêndice C. Sendo assim, foi possível obter uma diminuição do consumo de energia em 27%, mantendo os mesmos valores de pureza e concentração do produto recuperado. Isso ocorre devido ao melhor aproveitamento do banho ultratermostatizado, já que o mesmo promove a recirculação da água nas duas linhas, independente de qual esteja em funcionamento.

4.3.3 Análise da diferença de temperatura entre as mantas de aquecimento das linhas A e B

Com base nas temperaturas registradas nos ensaios (Tabela 8), percebe-se, inicialmente, que os valores programados pelos sistemas digitais de ambas linhas representam na realidade temperaturas subestimadas para quais as mantas estão sendo aquecidas, como é possível notar pelos resultados medidos pelo termopar.

Tabela 8 - Registro da diferença de temperaturas entres as linhas A e B

Temperatura programada Sistema digital (°C)	Temperatura externa (termopar) (°C)		Temperatura interna (termômetro) (°C)	
	Linha A	Linha B	Linha A	Linha B
50	81	79	30	43
60	99	94	42	51
70	113	107	50	60
80	127	119	57	69
90	140	130	65	78
100	152	142	72	87
110	154	-	80	-
120	160	-	88	-

Porém, o ponto principal para elucidar a questão central dos ensaios, reside na diferença de transferência de calor entre a manta, o balão e o líquido. Enquanto a linha A apresenta um maior fornecimento de calor entre a manta e o balão, como pode-se notar pelas temperaturas registradas pelo termopar, o mesmo não se repete na temperatura registrada pelo termômetro, que agora apresenta valores maiores na linha B, evidenciando uma transferência de calor menor na linha A, tornando necessário o emprego de temperatura mais elevada nessa linha.

A partir da interpretação dos dados apurados, pode-se chegar a alguns fatores que, isoladamente ou somados, expliquem os diferentes comportamentos de temperatura entre as linhas. Um primeiro aponta para uma possível existência de uma parede de vidro mais espessa do balão da linha A em comparação ao balão da linha B, apresentando dessa forma uma maior resistência na transferência de calor. Outro fator diz respeito à possibilidade de haver uma maior dissipação do calor fornecido pela manta em A, como resultado de um menor contato entre manta e

balão. E, por fim, a manta em B pode estar apresentando um desgaste maior, deixando a resistência que a aquece mais próxima à superfície do balão.

4.4 Estimativa de custos

A estimativa dos custos envolvidos no processo de destilação se baseou em parâmetros fixos e variáveis, sendo eles:

- custo de aquisição do sistema especial de destilação, composto pelas duas linhas e banho de circulação ultratermostatizado, da ordem de R\$19.000,00 com uma vida útil estipulada em 20 anos. Visando o aproveitamento máximo do sistema, considerou-se que ao longo do período estipulado, o mesmo estaria em operação todos os dias úteis com as duas linhas trabalhando simultaneamente e destilando uma massa de 4 kg de resíduo por linha/dia (valor próximo à capacidade máxima dos balões, porém, diferente dos testes realizados, os quais se limitaram a 3 kg devido à quantidade de resíduo disponível por cada lote analisado). Como simulação desse cenário, a Tabela 9 apresenta as quantidades de massa de solvente recuperado e de energia consumida;

- dedicação de 30 minutos diários do operador para execução das destilações, recebendo um salário de R\$3.933,26 (segundo tabela de vencimentos de funcionários da USP em vigência a partir de Maio/2016 para um técnico de laboratório nível básico T1A) mais 46% de encargos para uma jornada de 180 horas mensais, totalizando um custo de R\$81.120,00 durante o período de 20 anos;

- tarifa de R\$0,50 por kwh consumido referente ao valor médio cobrado pela concessionária responsável pelo fornecimento de energia durante os meses em que foram realizados os testes. Assim sendo, tem-se um custo de R\$12.168,00 ao longo desse período (20 anos).

Tabela 9 - Estimativa da massa de solvente recuperado e consumo de energia considerando a capacidade máxima de operação do sistema de destilação ao longo de 20 anos

Dados	Quantidade
Dias úteis (20 anos)	5070
Massa recuperada por dia (kg)	6*
Massa recuperada (kg em 20 anos)	30.420
Consumo de energia por dia (kwh)	4,8**
Consumo de energia (kwh em 20 anos)	24.336

*Usou-se como referência para estimar a massa recuperada de 4 kg de resíduo, a razão obtida pelos testes de 3 kg entre a massa de solvente recuperado e a massa do resíduo

**Resultado obtido pela realização de testes adicionais usando 4 kg do resíduo do terceiro lote em cada linha

A soma dos valores contabilizados nos parâmetros acima elencados totaliza R\$112.288,00, o que resulta em estimativa de custo da ordem de R\$3,70 para cada quilograma de acetona recuperada. Comparando esse valor com o custo de aquisição de 1 kg do produto comercial, na ordem de R\$35,00 (com base no valor de R\$28,00 o litro), mais o custo do encaminhamento da mesma massa de resíduo para incineração no valor de R\$10,00, conclui-se que o custo da destilação é cerca de 12 vezes menor que o da compra do produto somada à incineração do resíduo. Ainda, seria possível economizar R\$41,30 por cada quilograma recuperada, ou R\$248,00 a cada batelada diária, permitindo que o custo da aquisição do sistema seja pago em 77 dias úteis (menos de 4 meses).

4.5 Avaliação da qualidade do solvente recuperado

As análises cromatográficas e de densidade comprovaram a elevada qualidade possível de se obter em um solvente recuperado pelo processo de destilação, assegurando praticamente a ausência de contaminantes que possam causar interferências nos procedimentos em que o produto seja empregado.

Quando se avaliou o índice de refração nas amostras de solvente recuperado, obteve-se os valores de 1,359791 nD (recuperado na linha A) e 1,359799 nD (recuperado na linha B), para ambas amostras a 20°C. A título de comparação,

o valor teórico do índice de refração da acetona, de acordo com Haynes (2016) é da ordem de 1,3588 nD (20°C), valor esse muito próximo ao encontrado nos testes realizados.

Adotou-se como referência para estimativa da concentração de acetona com base nesses índices, os dados obtidos por Kurtz et al. (1965) cuja pesquisa avaliou os valores do índice de refração de misturas binárias de acetona e água em diferentes concentrações a 20°C. Com isso, foi possível obter o valor da concentração para cada solvente recuperado em aproximadamente 98%, ou seja, semelhante ao obtido via densidade. Portanto, permite-se concluir que a análise da densidade do solvente se mostra confiável e precisa para aferir a concentração da acetona, não havendo maiores necessidades, no momento, em implantar a refratometria na STGTR.

4.6 Estudo comparativo da sustentabilidade dos tratamentos aplicáveis aos resíduos: Destilação *versus* Incineração

Para quantificação dos impactos ambientais da destilação pelo *Eco-indicator 99* foram considerados as seguintes informações: processo único em batelada; sem a realização de pré-tratamentos; sem uso de auxiliares; destinação da sobra da destilação para estação de tratamento de esgoto (especificamente para o resíduo utilizado na pesquisa, cuja composição não apresenta compostos com potenciais de causarem impactos a rede de esgoto e ao meio ambiente, não sendo recomendado esta destinação para todas as sobras provenientes da destilação de demais resíduos com diferentes composições); sem transporte dos resíduos até o destilador; absorção como tratamento para os vapores orgânicos emitidos; dados obtidos durante os testes realizados (consumo de energia, quantidade e qualidade do solvente recuperado). Para a incineração, considerou-se os impactos provenientes de incinerador industrial de produtos perigosos e com uma distância de 170 km percorrido no transporte do resíduo (equivalente a aproximadamente a distância de Piracicaba a Taboão da Serra, cidade onde se encontra um incinerador de resíduos perigosos e último local para onde foram enviados os resíduos armazenados na STGTR).

Os resultados apresentados na Figura 9 por meio de diagramas de caixas trazem a comparação entre o dois tratamentos aplicáveis, sendo os resultados

positivos representativos de encargos ambientais e os resultados negativos representativos de créditos ambientais.

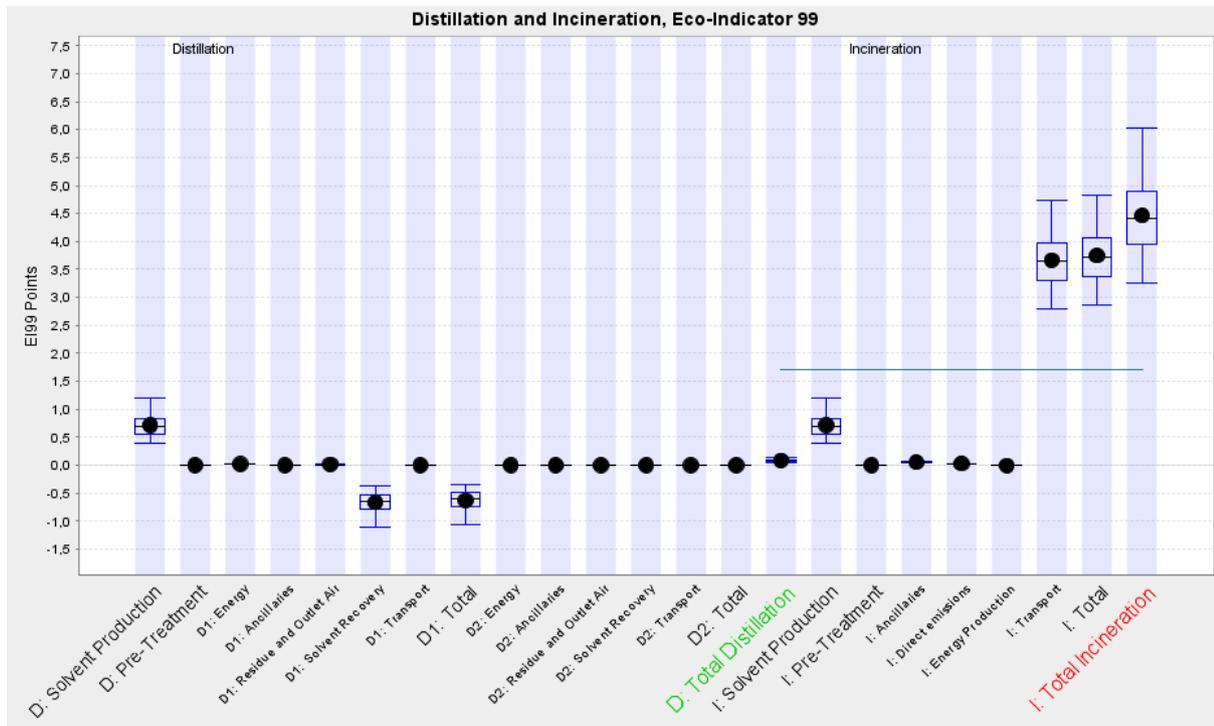


Figura 9 - Comparação dos impactos ambientais pelo *Eco-indicator 99* entre destilação e incineração obtidos pelo software *Ecosolvent*

Nota-se no caso da destilação, indicada pela letra D, apenas a contabilização dos impactos em D1, pois os tratamentos realizados sempre ocorreram em apenas uma etapa, sendo D2 representativo de uma possível segunda etapa de destilação. A Tabela 10 apresenta os ecopontos em valores numéricos para os principais parâmetros considerados.

Tabela 10 - Comparação dos impactos ambientais em valores numéricos de ecopontos referentes ao tratamento de 3 Kg de resíduo

Parâmetro	Destilação	Incineração
Produção	0,712	0,712
Energia	0,019	0
Auxiliares	0	0,057
Resíduos e emissões	0,012	0,034
Recuperação	-0,658	0
Transporte	0	3,647
Total	0,085	4,45

O indicador utilizado aponta para a destilação do resíduo como sendo o tratamento mais sustentável, tendo como principal vantagem a compensação dos impactos causados durante a produção do solvente quando o mesmo é recuperado. Com relação a incineração, esse tratamento se mostrou mais impactante devido principalmente ao transporte dos resíduos, além dos impactos provenientes da produção do solvente.

Ainda com relação à incineração, o impacto poderia ser menor caso a energia liberada pela queima dos resíduos fosse convertida em eletricidade, como acontece em incineradores de produtos perigosos localizados em países europeus, diferentemente da realidade brasileira. Seguindo essa linha de raciocínio, devido ao software ter sido concebido na Suíça, o mesmo pode apresentar algumas especificidades europeias e que diferem das brasileiras, como por exemplo, as matrizes elétricas consideradas para quantificação dos impactos referentes ao consumo de energia.

Através do uso do *Ecosolvent*, Amelio et al. (2014) concluíram que os impactos originados durante a produção do solvente devem ser a principal questão a ser observada para a escolha de qual método de tratamento será aplicado ao resíduo. De forma geral, os autores sugerem que os solventes que apresentam baixos impactos ambientais de produção, são candidatos a serem incinerados, já aqueles que apresentam altos valores de danos ambientais, devem ser recuperados em vistas a diminuir seus impactos totais. Porém, há de se levar em consideração a distância percorrida no transporte, pois como foi possível notar, os impactos decorrentes dessa etapa apresentaram uma grande contribuição para os impactos totais da incineração.

5 CONCLUSÃO

O gerenciamento de resíduos químicos deve ser uma atividade executada de forma bem estruturada e constante, independente do porte da Instituição e dos volumes gerados, tendo em vista a importância ambiental que esses resíduos apresentam. No tocante aos resíduos químicos constituídos majoritariamente por solventes orgânicos, foi possível, por meio da pesquisa desenvolvida, obter informações e experiências para aprimorar as questões referentes à gestão e gerenciamento dessas substâncias no CENA.

Primeiramente, é importante destacar os consideráveis benefícios de um eventual aperfeiçoamento no controle de entrada (aquisição) dos solventes na Instituição, o que é possível de ser obtido, por exemplo, a partir da implantação de um sistema informatizado específico para a solicitação de pedidos de compras de reagentes e de um almoxarifado central, que seria responsável pelo recebimento e encaminhamento aos laboratórios que fazem uso de tais produtos.

Já com relação às etapas de gerenciamento dos resíduos investigadas, apenas algumas necessitam de melhorias por parte de certos laboratórios visitados, como por exemplo, a escolha de locais mais apropriados para o armazenamento de reagentes e resíduos, o uso de fato dos equipamentos de proteção e a forma correta de rotulagem de seus resíduos. É de se esperar encontrar estas e até mesmo outras incoerências em um PGRQ devido à elevada rotatividade de pessoas e ao comodismo destas com relação ao assunto, evidenciando a necessidade do constante aperfeiçoamento e treinamento dos geradores.

Com base nos testes de destilação realizados em cada linha, foi possível encontrar vantagens e desvantagens com o aumento/diminuição da temperatura, ficando a cargo do operador estabelecer aquela condição que mais se encaixe nas suas necessidades, sendo preferível optar pelo uso das duas linhas ligadas ao mesmo tempo (desde que haja volume de resíduo suficiente) para otimização do consumo energético do processo. Deve-se ressaltar que os resultados aqui encontrados refletem o atual estado de conservação dos equipamentos, incluindo vidrarias, sendo assim, os resultados podem sofrer pequenas alterações quando da substituição de um ou mais acessório (balão, manta aquecedora, coluna, etc.).

Através da implantação da análise por cromatografia gasosa do solvente recuperado, em conjunto com as aferições de densidade, constatou-se a eficiência do processo, mesmo nas temperaturas mais elevadas, tornando possível comprovar e enfatizar a alta qualidade desses produtos (purezas acima de 99,7% e concentrações próximas à 98%), servindo de estímulo quanto à aceitação dos produtos recuperados para fins de reaproveitamento interno. Nesse sentido, a elaboração de laudo de análise, acompanhado de ficha de segurança sobre o produto, se traduz num importante avanço, contribuindo para potencializar a melhoria na aceitação dos solventes recuperados junto à comunidade.

No que diz respeito à comparação entre as duas formas de tratamento para os resíduos constituídos de solventes, os resultados obtidos corroboram as vantagens econômicas e ambientais em se destilar esses resíduos ao invés de incinerá-los, devendo-se avaliar, concomitantemente, o interesse em reuso desses solventes por parte dos usuários dos laboratórios e a própria composição desses resíduos, evitando-se a indesejável presença de substâncias termicamente instáveis e outras que possam interferir no processo de recuperação.

REFERÊNCIAS

ALBERGUINI, L. B. A.; SILVA, L. C.; REZENDE, M. O. O. Laboratório de Resíduos Químicos do Campus USP-São Carlos – Resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 291-295, 2003.

ALBERGUINI, L. B. A.; SILVA, L. C.; REZENDE, M. O. O. **Tratamento de resíduos químicos**: guia prático para a solução dos resíduos químicos em instituições de ensino superior. 1. ed. São Carlos: RiMa, 2005. 104 p.

AMELIO, A.; GENDUSO, G.; VREYSEN, S.; LUIS, P.; BRUGGEN, B. V. der Guidelines based on life cycle assessment for solvent selection during the process design and evaluation of treatment alternatives. **Green Chemistry**, London, v. 16, p. 3045-3063, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14040**: Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009.

BARBOSA JÚNIOR, A. F.; MORAIS, R. M. de; EMERENCIANO, S. V.; PIMENTA, H. C. D.; GOUVINHAS, R. P. Conceitos e aplicações de Análise do Ciclo de Vida (ACV) no Brasil. **Revista Gerenciais**, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 39-44, 2008.

BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. de F.; ROSSETI, A. L. R. M. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 578-581, 2003a.

BENDASSOLLI, J. A.; MAXIMO, E.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. de F. Gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas no laboratório de isótopos estáveis do CENA/USP. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 612-617, 2003b.

BENDASSOLLI, J. A.; MORTATTI, J.; TRIVELIN, P. C. O.; IGNOTO, R. de F. BONASSI, J. A.; TAVARES, G. A. Reciclagem de cobre proveniente de analisador automático de carbono e nitrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 312-315, 2002.

CAPELLO, C.; HELLWEG, S.; HUNGERBÜHLER, K. Environmental assessment of waste-solvent treatment options. **Journal of Industrial Ecology**, New Haven, v. 12, n. 1, p. 111-127, 2008.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. U. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora UNICAMP, 2006.

COOPER, M.; MEIRA, A. M.; MASETTO, A. V.; SILVA, A. R.; FERRAZ, E. M.; GONÇALVES, R. H. Gerenciamento de resíduos químicos na “Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo. In: DE CONTO, S. M. (Org.). **Gestão de resíduos em universidades**. 1. ed. Caxias do Sul: EDUCS, 2010. p. 185-206.

CUNHA, J. da. O Programa de Gerenciamento de Resíduos Laboratoriais do Depto. de Química da UFPR. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 424-427, 2001.

ENVIRONMENTAL HEALTH UNIT. **Organic solvents**. Public Health Guidance Note. Brisbane, 2002.

EUROPEAN AGENCY FOR SAFETY AND HEALTH AT WORK. **Construction: Solvents**. Bilbao. Disponível em: <https://osha.europa.eu/en/faq/construction-solvents?full=1>. Acesso em: 29 ago. 2014.

FERREIRA, M. N.; RODRIGUES, M. M.; CRUZ, W. O. Recuperação de solventes orgânicos nos laboratórios de ensino do instituto de química e avaliação de sua pureza. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 52., 2012, Recife. **Química e inovação: caminho para a sustentabilidade**. Rio de Janeiro: ABQ, 2012.

FIGUERÉDO, D. V. **Manual para gestão de resíduos químicos perigosos de instituições de ensino e de pesquisa**. Belo Horizonte: Conselho Regional de Química de Minas Gerais, 2006.

GERBASE, A. E.; COELHO, F. S.; MACHADO, P. F. L.; FERREIRA, V. F. Gerenciamento de resíduos químicos em instituições de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 3, 2005.

GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Avaliação das técnicas de precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 676-679, 2008.

HAYNES, W. M. (Ed.). Physical constants of organic compounds. In: _____. **Handbook of Chemistry and Physics**. 97. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. chap. 4.

JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduo químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

KISTER, H. Z. **Distillation design**. New York: McGraw-Hill, 1992. 710 p.

KURTZ, S. S.; WIKINGSSON, A. E.; CAMIN, D. L. Refractive index and density of acetone-water solutions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, DC, v. 10, n. 4, p. 330-334, 1965.

LEVADA, J. C. **Gestão e gerenciamento de resíduos químicos e aplicação da tecnologia de destilação na recuperação de solventes orgânicos: estudo de caso da reciclagem do xileno**. 2008. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

LOURENÇO, M. do S. N. **Estudo comparativo de metodologias aplicadas em análises de fibra em detergente neutro e fibra em detergente ácido com gerenciamento de resíduos químicos.** 2010. 100 p. Tese (Doutorado em Zootecnia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Jaboticabal, 2010.

MARTINS, C. R. **Avaliação do impacto ambiental em processos de reaproveitamento de resíduos pelo Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes do IQUSP e proposta de minimização de riscos em disciplinas de Química Orgânica Experimental.** 2015. 114 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

MAURON, C. A. **Manual de gerenciamento de resíduos:** Guia de procedimento passo a passo. 2. ed. Rio de Janeiro: GMA, 2006.

MAYER, F. D. **Desenvolvimento da tecnologia de destilação apropriada à produção de álcool combustível em pequena escala.** 2010. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

MISTURA, C. M.; VANIEL, A. P. H.; LINCK, M. R. Gerenciamento de resíduos dos Laboratórios de ensino de química da Universidade de Passo Fundo, RS. **Revista CIATEC, UPF**, Passo Fundo, v. 2, p. 54-64, 2010.

MUCCIACITO, J. C. As boas práticas de incineração de resíduos. **Revista Meio Filtrante**, Santo André, v. 12, n. 71, 2014.

OLIVEIRA, J. G. G. de **Programa de gerenciamento de resíduos químicos do CENA/USP:** avaliação, ações de aperfeiçoamento e de extensão. 2010. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

OPPELT, E. T. Incineration of hazardous waste. **Journal of the Air & Waste Management Association - JAPCA**, London, v. 37, n. 5, p. 558-586, 1987.

PACHECO, E. V.; HEMAIS, C. A.; FONTOURA, G. A. T.; RODRIGUES, F. A. Tratamento de resíduos gerados em laboratórios de polímeros: um caso bem sucedido de parceria universidade-empresa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 1, 9. 14-21, 2003.

PASCUAL, F. J. **Los disolventes orgânicos tóxicos em higiene industrial.** Disponível em: <http://www.higieneocupacional.com.br/download/disolventes-pascual.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2014.

POSSIGNOLO, N. V.; TAVARES, G. A.; OLIVEIRA, J. G. G. de; XAVIER, T. M. R.; BENDASSOLLI, J. A. Emprego da precipitação química como técnica de tratamento de resíduos laboratoriais contendo flúor e cobre. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 42, p. 94-107, 2009.

SANTOS, L. M. M. dos. **Avaliação ambiental de processos industriais**. 4. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2011.

SILVA, F. M. da; JONES JUNIOR, J. Reações orgânicas em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 5, p. 646-657, 2001.

TAVARES, G. C.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa no CENA/USP. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 732-738, 2005.

TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A., SOUZA, G. de; NOLASCO, F. R.; BONASSI, J. A.; BATAGELLO, H. H. Recuperação de bromo em soluções aquosas residuais. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 320-322, 2004.

TAVARES, G. A.; GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, C. R. de O.; BENDASSOLLI, J. A. Alternativa para o tratamento de resíduos líquidos contendo fenol e avaliação da toxicidade dos efluentes empregando bulbos de cebola. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 22, p. 66-73, 2006.

WYPYCH, G. **Handbook of solvents**. Toronto: ChemTec Publishing, 2001.

APÊNDICES

Apêndice A – Entrevista estruturada

1º parte - Manipulação de solventes orgânicos

1- Quais solventes orgânicos são usados em seu laboratório?

- Acetona Metanol Etanol Isopropanol Butanol Acetonitrila
 Clorofórmio Diclorometano Tolueno Outros. Especifique:

2- Você conhece os perigos dos solventes que manipula no laboratório?

- Sim. Exemplifique:
 Não

3- Em caso afirmativo, como você obteve acesso a essas informações?

- Livros Internet Intranet Docente FISPQ
 Outro. Especifique:

4- Em qual local de seu laboratório são armazenados os solventes usados em rotina?

- Armários comuns Armários corta-fogo Sobre a bancada Sob a bancada
 Geladeiras Outro. Especifique:

5- Você faz uso de algum equipamento de proteção individual ou coletivo durante o manuseio dos solventes?

- Sim Não

6- Em caso afirmativo, indique os principais equipamentos.

- Luvas Jaleco Óculos Capela Protetor respiratório
 Outros. Especifique:

7- Com relação à segregação durante o acondicionamento dos solventes residuais, você:

- Sempre que possível acondiciona separadamente cada solvente residual em recipientes específicos
 Acondiciona todos os solventes residuais em um mesmo recipiente

8- Que tipo de recipientes são usados para acondicionamento dos resíduos contendo solventes?

- Embalagens plásticas de 5L ou 20L Frascos de vidro de 1L ou 4L
 Outros. Especifique:

9- Como você identifica os recipientes contendo os solventes residuais?

- Utilizo rótulo padrão do PGRQ-CENA Utilizo outro tipo de identificação própria
 Não identifico

10- Em qual local do seu laboratório são armazenados os resíduos contendo solventes?

Armários comuns Armários corta-fogo Sobre a bancada Sob a bancada

Outro. Especifique:

11- Você sabe dizer qual é a frequência aproximada de retirada dos resíduos contendo solventes em seu laboratório pela Seção Técnica de Gerenciamento e Tratamento de Resíduos?

Semanal Quinzenal Mensal Não tenho certeza

2º parte - Aceitação de solventes orgânicos recuperados/solventes p.a. fora do prazo de validade

12- Você faz uso de solventes orgânicos recuperados em alguma atividade?

Sim Não

13- Em caso afirmativo, o solvente costuma ser empregado em:

Limpeza de materiais e vidrarias Protocolo analítico Preparo de amostras

Outro. Especifique:

14- Em seu entendimento, a qualidade do solvente recuperado é:

Satisfatória Não satisfatória Não sei opinar

15- No caso da opção pela não utilização de algum(s) solvente(s) recuperado(s), sua decisão estaria relacionada a:

Pior qualidade/Menor pureza Receio de erros analíticos Preferência pelo solvente p.a. Falta de informação sobre essa possibilidade Outros.

Especifique:

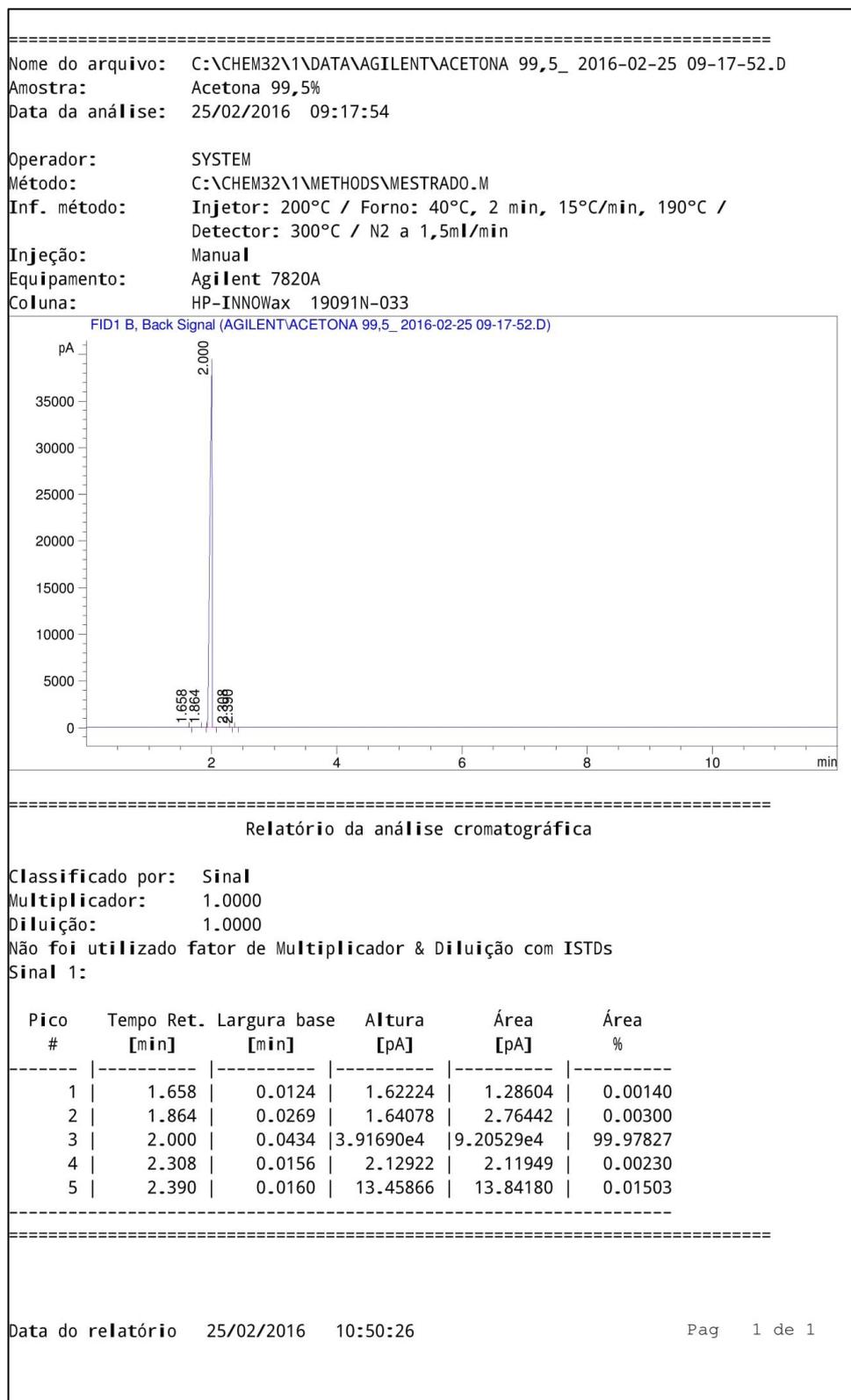
16- Uma análise mais completa da qualidade dos solventes recuperados poderia servir de estímulo para a reutilização desses produtos em seu laboratório?

Sim Não

17- Caso houvesse em estoque certos solventes p.a. que são utilizados nas atividades de seu laboratório, mas fora do prazo de validade, você se disponibilizaria a usá-los?

Sim, independente do solvente Sim, porém apenas determinados solventes
 Não

Apêndice B – Laudo/FISPQ



Identificação do produto recuperado: ACETONA		
Sinônimos: Propanona, 2-propanona, Dimetil cetona		
Identificação de perigos: Inflamável, Categoria 2		
Medidas de primeiros-socorros -Inalação: Remover para local ventilado. Em caso de respiração irregular, inalação de oxigênio. Procurar um médico. -Contato com a pele: Remover as roupas contaminadas e lavar o local do contato com água corrente. -Contato com os olhos: Lavar imediatamente com bastante água. Procurar um oftalmologista. -Ingestão: Lavar a boca com bastante água. Evitar vômito. Ingerir água. Procurar um médico.	Medidas de combate a incêndio -Meios de extinção: Pó químico seco tipo ABC ou gás carbônico. -Perigos específicos do produto: Os vapores são mais pesados do que o ar e podem deslocar-se para fontes de ignição mesmo a uma distância considerável. Pode haver aumento da pressão interna dos recipientes e reservatórios expostos ao fogo ou calor, com risco de explosão.	Manuseio e armazenamento -Manipular o produto respeitando as regras gerais de segurança (uso de *EPI's e EPC's, não usar instrumentos que produzam faíscas, providenciar ventilação adequada, evitar inalação, ingestão e contato com a pele e olhos). -Manter as embalagens bem fechadas e em locais secos e arejados. Afastar de fontes de ignição. *Óculos de segurança; Luvas de butilo, PVA, viton, nitrila, neoprene; Máscara para solventes orgânicos.
Propriedades físico-químicas -Aspecto: Líquido límpido e incolor -Odor: Adocicado e adstringente (forte) característico -Ponto de ebulição: Aprox. 56°C -Densidade: 0,795 - 0,799 (20°C) -Solubilidade: Água e solventes orgânicos polares	Estabilidade e reatividade -Estabilidade química: Estável -Reações perigosas: Oxidantes fortes (peróxidos, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado), hidrocarbonetos halogenados, compostos nitrosos.	Informações ecológicas -Ecotoxicidade: Toxicidade aguda verificada em peixes. -Persistência e degradabilidade: Facilmente biodegradável. -Potencial bioacumulativo: Não possui. -Mobilidade no solo: Pode volatilizar-se a partir de solos secos e úmidos. O produto infiltra-se facilmente no solo.
Condições sobre tratamento e disposição -Seguir as normas internas PGRQ/CENA/USP.	Outras informações As informações contidas nesta ficha foram obtidas de fontes idôneas e possuem o objetivo de fornecer as principais referências aos usuários quanto ao manejo seguro do produto. Os dados apresentados não podem ser considerados quando o produto estiver sendo utilizado em combinação com outros.	

Telefones para emergências

SAMU – 192

Corpo de bombeiros – 193

UBAS ESALQ – 3429-4333

Apêndice C - Resultados dos testes de destilação

Tabela 11 - Resultados obtidos nos testes de destilação realizados na linha A

Lote do resíduo	1º			2º			3º		
Concentração de acetona no resíduo (%)	77			79			59		
Densidade do resíduo (g.mL ⁻¹) à 21°C	0,859			0,853			0,911		
Massa do resíduo (g)	3.000,18	2.999,99	3.000,35	3.001,50	3.001,52	3.000,14	2.999,35	2.999,78	3.001,50
Temperatura de destilação (°C)	100	110	120	100	110	120	100	110	120
Tempo de destilação (min)	508,27	336,64	286,52	478,89	337,14	280,21	450,5	334,42	261,1
Consumo de energia (kwh)	4,0	3,0	2,7	3,8	3,0	2,7	3,5	2,8	2,4
Pureza do recuperado (%)	99,828	99,776	99,736	99,913	99,901	99,889	99,880	99,842	99,800
Concentração de acetona no recuperado (%)	98,1	97,9	96,9	98,3	97,9	97,7	98,3	97,9	97,4
Densidade do recuperado (g.mL ⁻¹) à 20°C	0,796	0,797	0,800	0,795	0,797	0,798	0,795	0,797	0,799
Massa do recuperado (g)	2.143,19	2.239,56	2.271,30	2.206,84	2.254,58	2.288,12	1.528,56	1.589,82	1.641,18
Fração de acetona na sobra da destilação (%)	14,8	7,4	6,8	16,9	13,0	10,4	14,0	11,6	9,4
Densidade da sobra da destilação (g.mL ⁻¹) à 20°C	0,989	0,992	0,997	0,987	0,991	0,995	0,999	1,004	1,006
Massa da sobra da destilação (g)	772,10	708,83	679,90	723,73	680,75	657,52	1.406,91	1.360,19	1.320,57
Perda de massa (g)	84,89	51,60	49,15	70,93	66,19	54,50	63,88	49,77	39,75

Tabela 12 - Resultados obtidos nos testes de destilação realizados na linha B

Lote do resíduo	1º			2º			3º		
Concentração de acetona no resíduo (%)	77			79			59		
Densidade do resíduo (g.mL ⁻¹) à 21°C	0,859			0,853			0,911		
Massa do resíduo (g)	3.000,18	3.000,47	2.995,90	2.999,90	2.998,07	2.999,88	3.000,33	2.999,90	3.000,46
Temperatura de destilação (°C)	90	100	110	90	100	110	90	100	110
Tempo de destilação (min)	403,50	289,95	194,23	416,28	252,80	194,36	370,63	272,95	192,65
Consumo de energia (kwh)	3,4	2,7	2,1	3,5	2,4	2,1	3,0	2,4	1,9
Pureza do recuperado (%)	99,803	99,780	99,726	99,910	99,890	99,880	99,889	99,842	99,792
Concentração de acetona no recuperado (%)	98,1	97,9	96,9	98,3	97,7	97,4	98,3	97,9	97,4
Densidade do recuperado (g.mL ⁻¹) à 20°C	0,796	0,797	0,800	0,795	0,798	0,799	0,795	0,797	0,799
Massa do recuperado (g)	2.193,13	2.236,37	2.273,90	2.167,97	2.262,28	2.292,74	1.453,24	1.532,21	1.599,97
Fração de acetona na sobra da destilação (%)	11,4	8,6	7,0	19,5	14,4	12,8	18,1	13,5%	12,8
Densidade da sobra da destilação (g.mL ⁻¹) à 21°C	0,990	0,992	0,996	0,988	0,989	0,995	0,997	1,000	1,007
Massa da sobra da destilação (g)	741,89	713,51	679,77	747,55	688,03	667,36	1.478,23	1.411,26	1.371,91
Perda de massa (g)	65,16	50,59	42,23	84,38	47,76	39,78	68,86	56,43	28,58

Apêndice D - Gráficos de vazão, densidade e pureza referentes às amostras sequências de cada teste de destilação

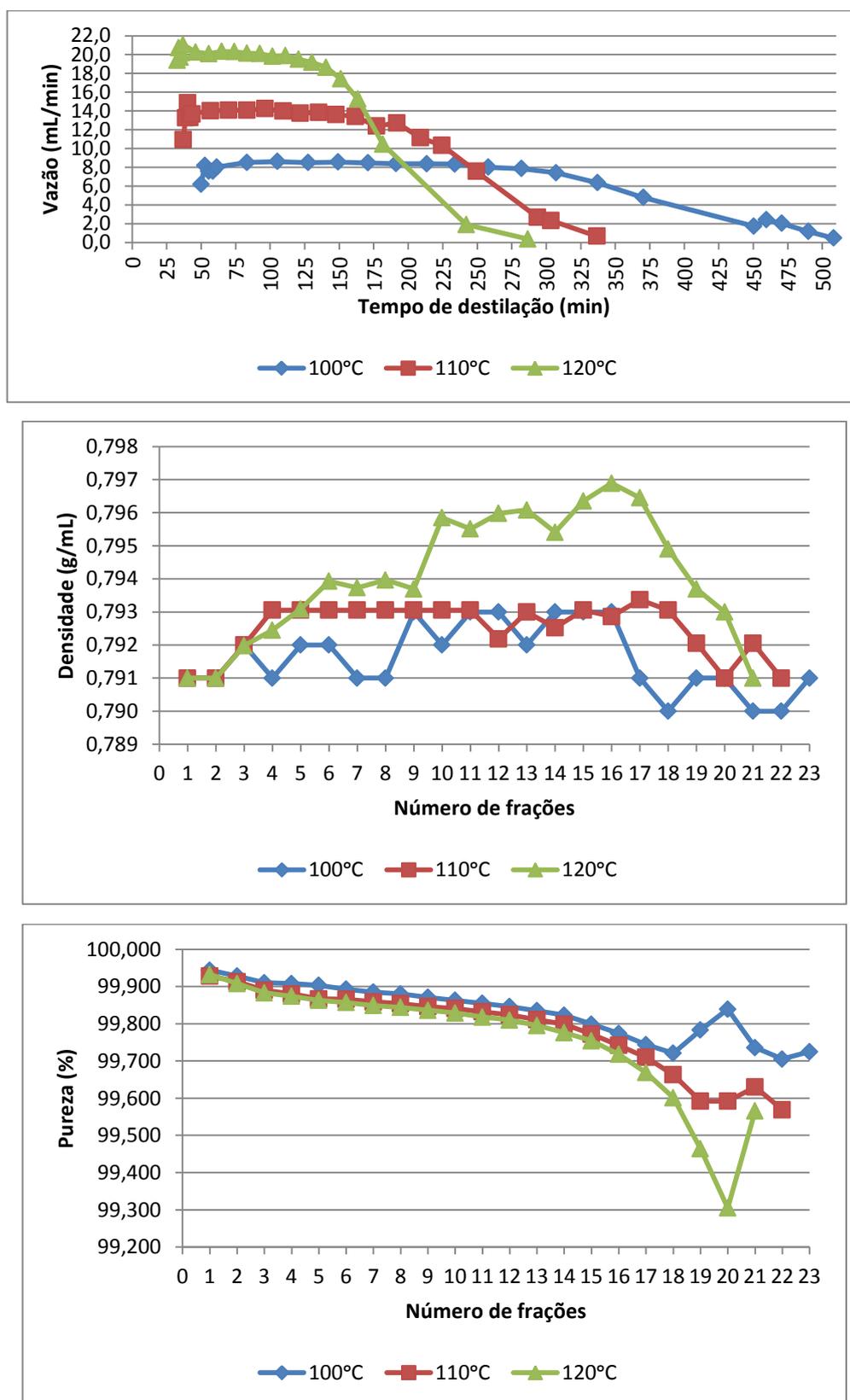


Figura 10 - Gráficos relativos a vazão, densidade e pureza para as amostras sequências coletadas durante os testes realizados no 1º lote executados na linha A

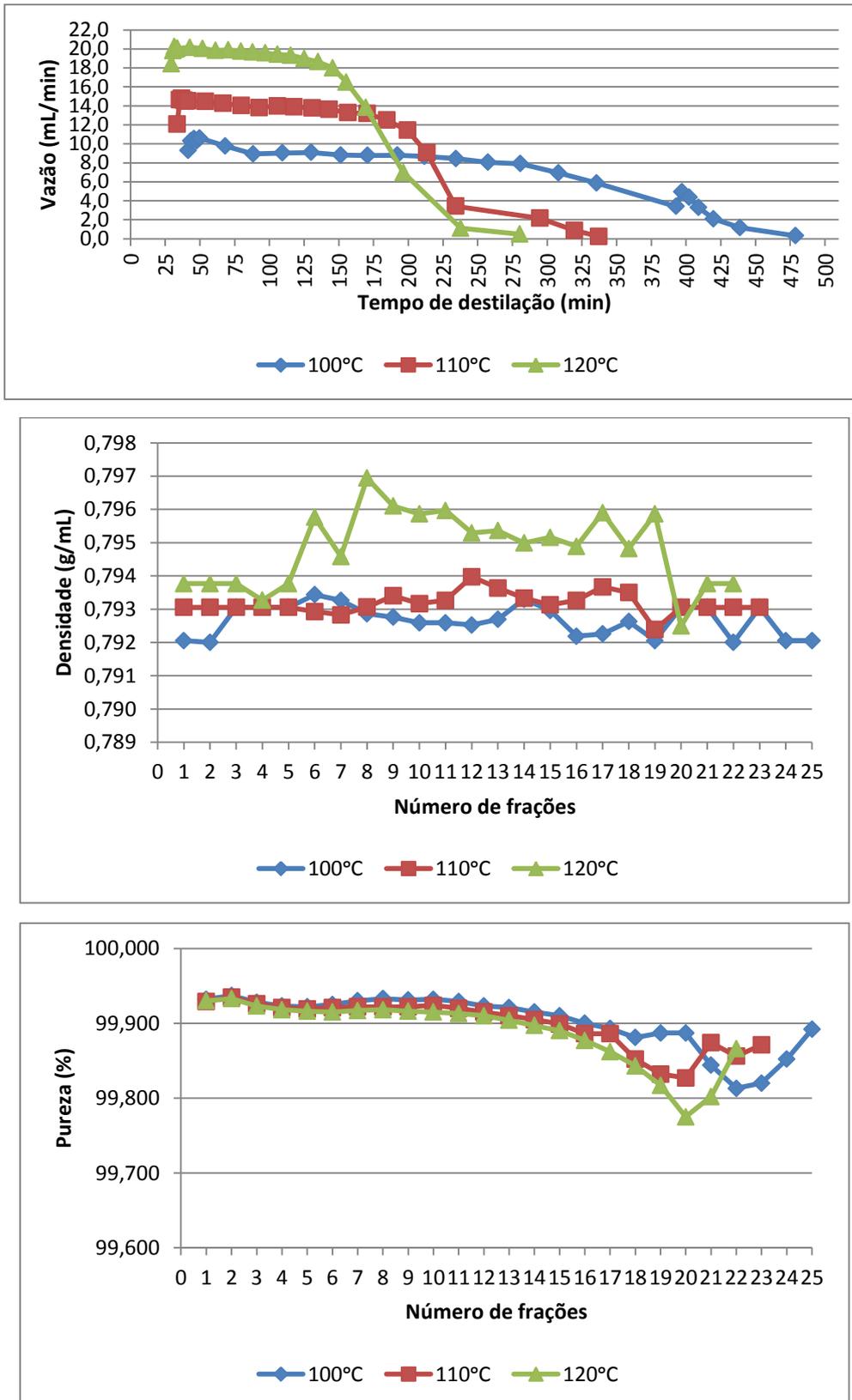


Figura 11 - Gráficos relativos a vazão, densidade e pureza para as amostras sequências coletadas durante os testes realizados no 2º lote executados na linha A

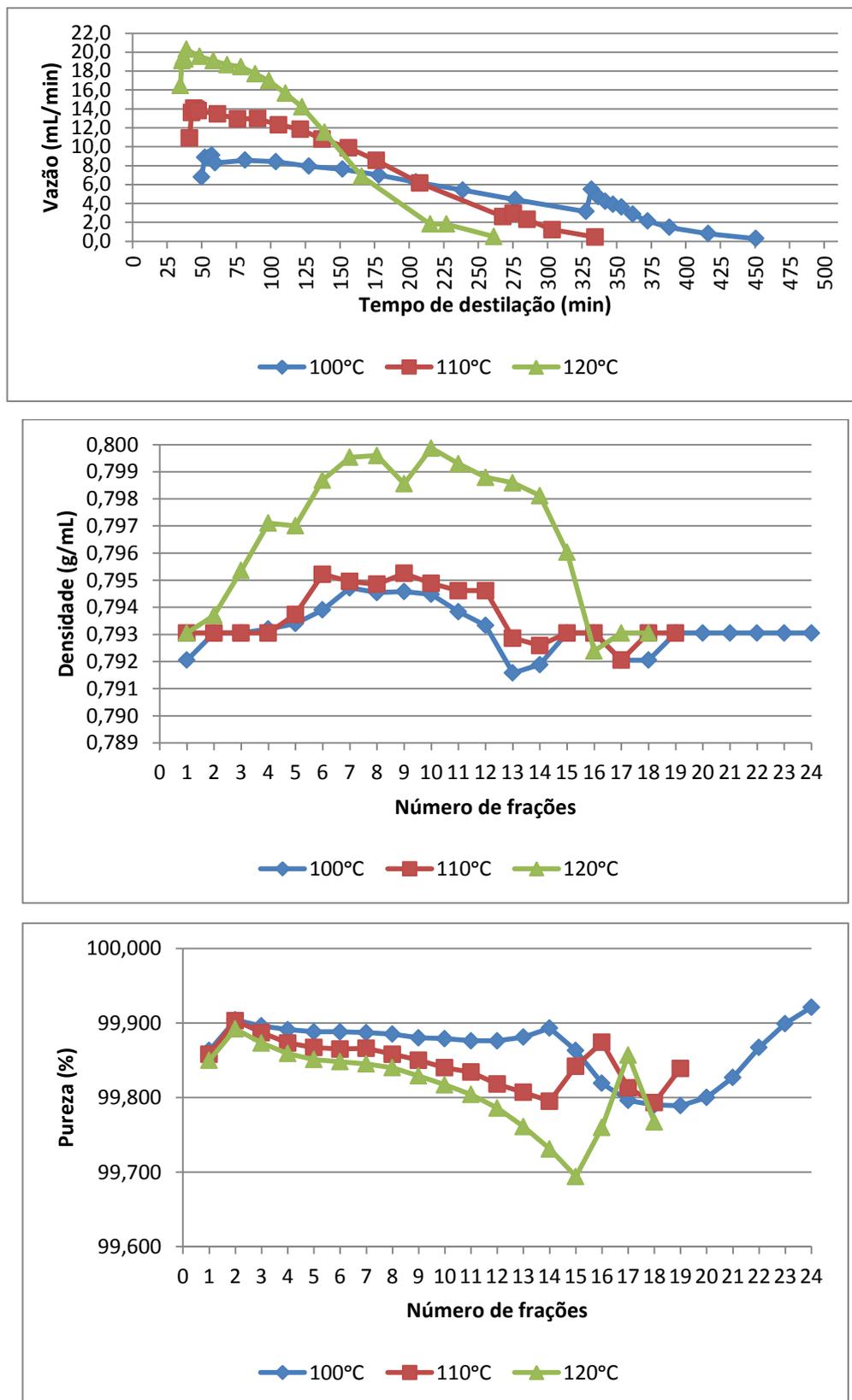


Figura 12 - Gráficos relativos a vazão, densidade e pureza para as amostras seqüências coletadas durante os testes realizados no 3º lote executados na linha A

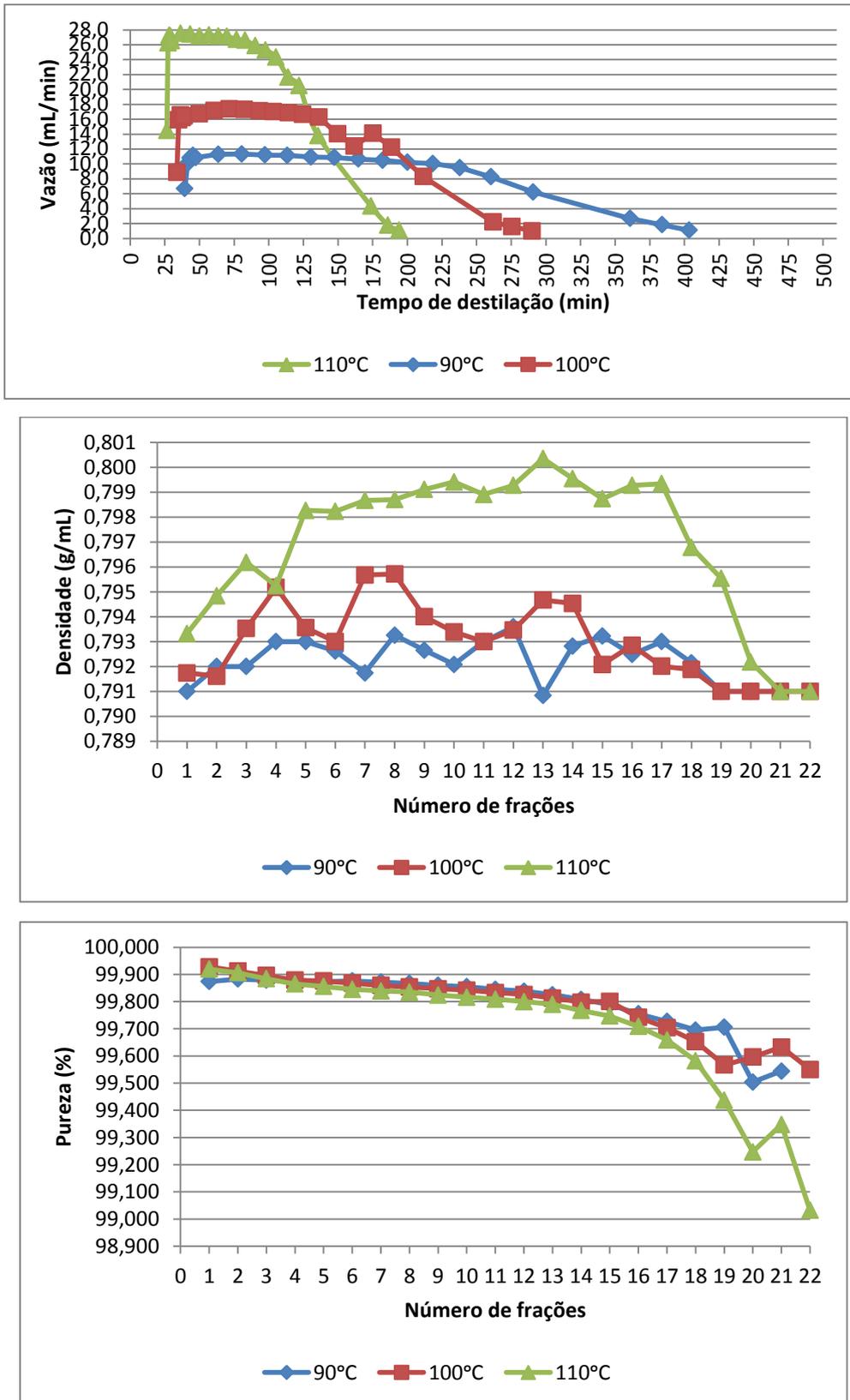


Figura 13 - Gráficos relativos a vazão, densidade e pureza para as amostras sequências coletadas durante os testes realizados no 1º lote executados na linha B

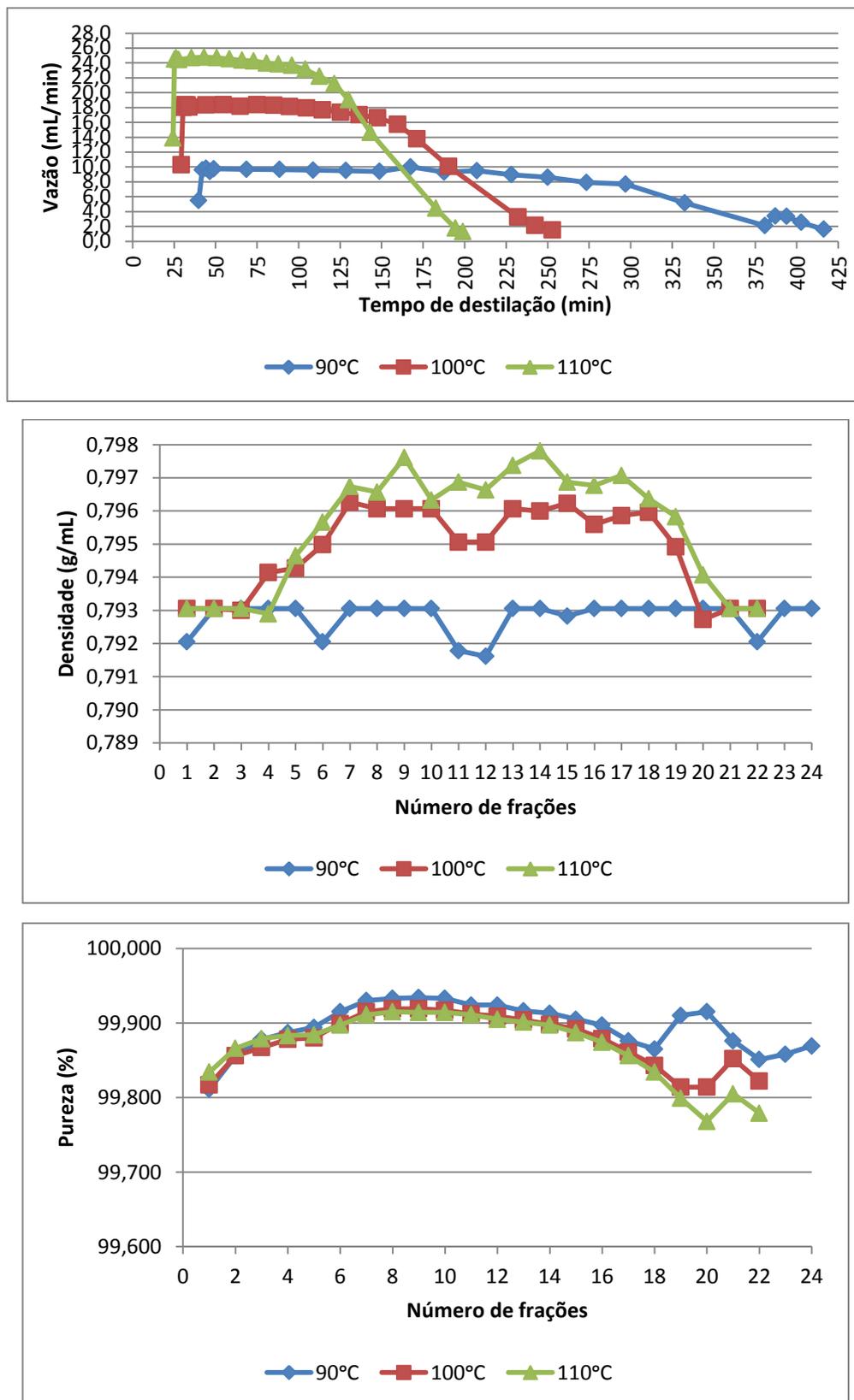


Figura 14 - Gráficos relativos a vazão, densidade e pureza para as amostras seqüências coletadas durante os testes realizados no 2º lote executados na linha B

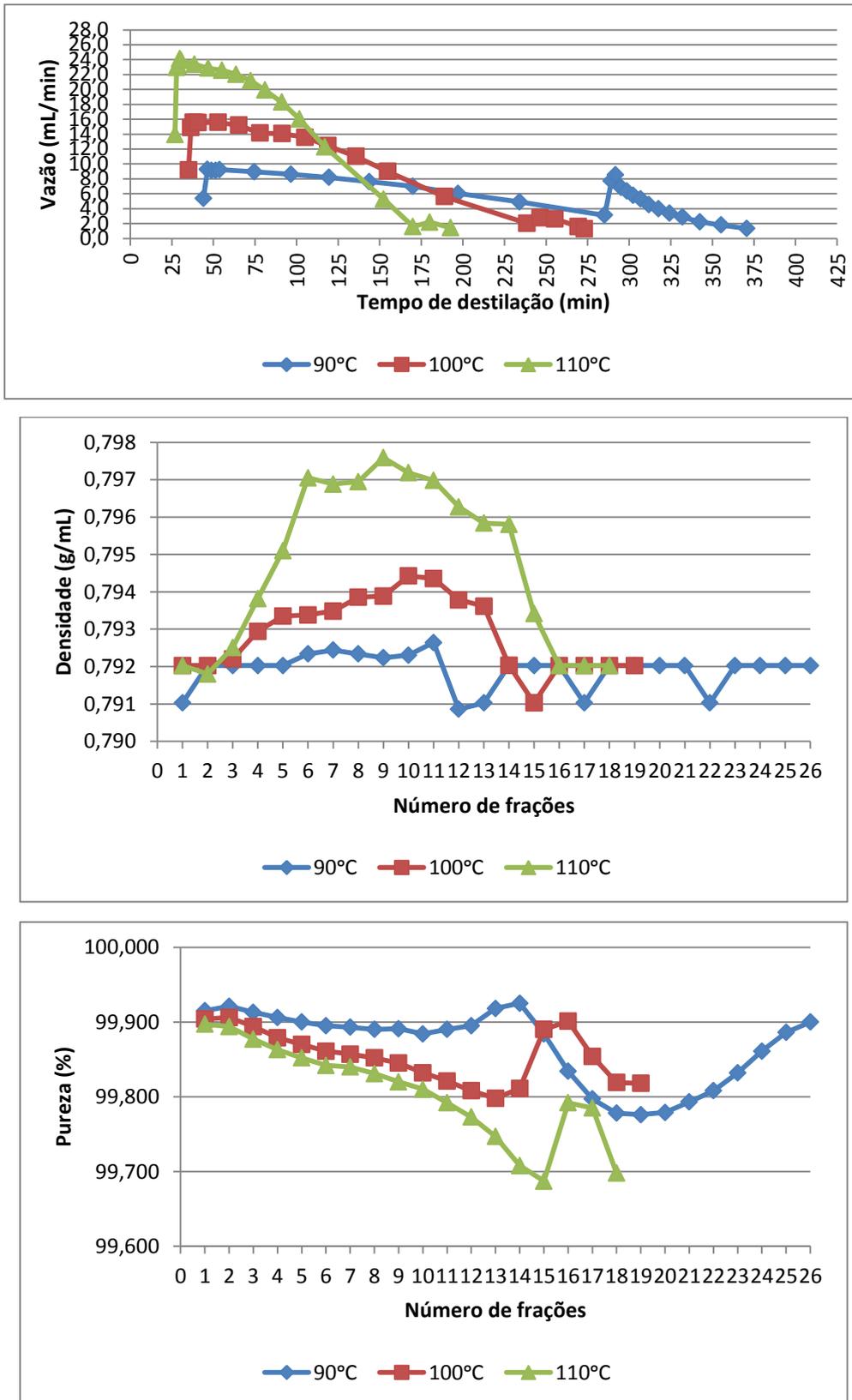


Figura 15 - Gráficos relativos a vazão, densidade e pureza para as amostras sequências coletadas durante os testes realizados no 3º lote executados na linha B