

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório - Uma Alternativa
Econômica e Ecologicamente Adequada**

Dissertação de Mestrado

Filipe Waldemar Schwarz

Porto Alegre, outubro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório - Uma Alternativa
Econômica e Ecologicamente Adequada**

Dissertação de Mestrado

Filipe Waldemar Schwarz

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias

Orientador

Porto Alegre, outubro de 2017

CIP - Catalogação na Publicação

Schwarz, Filipe Waldemar
Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório -
Uma Alternativa Econômica e Ecologicamente Adequada /
Filipe Waldemar Schwarz. -- 2017.
193 f.
Orientador: Silvio Luis Pereira Dias.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Recuperação. 2. Solventes Orgânicos. 3.
Destilação. 4. Spinning Band. I. Dias, Silvio Luis
Pereira, orient. II. Título.

“Não se enganem. Se algum de vocês pensa que é sábio segundo os padrões desta era, deve tornar-se “louco” para que se torne sábio” (I Coríntios 3:18)

“Porque dEle, e por Ele, e para Ele são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém!” (Romanos 11:36)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por todas as oportunidades que Ele me deu cursando esta universidade, além da força para aguentar firme todos estes anos passando por altos e baixos.

Aos meus pais, Sergio e Lubia, obrigado por tanto amor que vocês têm por mim e por sempre incentivar a buscar o melhor com muito estudo e trabalho, não me deixando desistir apesar de diversas adversidades. Minhas irmãs também, obrigado pelas conversas, discussões e companheirismo em todos estes anos. Aos meus avôs que sempre foram grandes exemplos para mim e sempre vibram a cada nova etapa vencida na minha vida, amo todos.

Agradeço muito aos professores Silvio Luis Pereira Dias e Eduardo Rolim de Oliveira que me acompanharam em todo este trabalho, orientando, pela amizade e vontade para explicar tudo que fosse necessário, sem esquecer de muita paciência principalmente na escrita desta dissertação. Obrigado por me darem a oportunidade de desenvolver este trabalho junto a todo grupo de pesquisa. Agradeço também à Bruna por ter participado nesta dissertação como bolsista de Iniciação Científica auxiliando sempre que possível.

Aos demais colegas de laboratório Esthéfani, Eduardo, Mariana, Vanessa e Vinícius, pela companhia, conversas, parceria no restaurante universitário e descontrações. Certamente esta jornada seria mais chata sem vocês. Aos colegas e técnicos do CGTRQ pelo convívio no Centro, especialmente à Greice que sempre estava disposta a ajudar no desenvolvimento do trabalho, sofrendo junto com cada equipamento que dava problema e correndo para achar uma solução.

Aos meus amigos que me apoiaram demais durante o mestrado, principalmente ajudando a passar pelos piores momentos, destacando o Diego, Daniel, Anderson, Luana e Pedro na Igreja e Matheus Tilton e Nathália na UFRGS, que me acompanham desde a entrada na graduação. Desculpem a ausência nestes últimos meses, mas contem comigo para qualquer coisa!

Ao Instituto de Química da UFRGS pela estrutura, professores e técnicos, ao CNPq pela Bolsa de Estudos e à Fapergs pelo auxílio financeiro.

TRABALHOS GERADOS DURANTE A ELABORAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

- Apresentação do trabalho intitulado “Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório. Uma Alternativa Econômica e Ecologicamente Adequada” No XXVII Salão de Iniciação Científica da UFRGS, **2015**, Porto Alegre, Brasil.
- Apresentação do trabalho intitulado “Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório. Uma Alternativa Econômica e Ecologicamente Adequada” na 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2016**, Goiânia, Brasil.
- Apresentação do trabalho intitulado “Recovery of Laboratory Organic Solvents. An Economically and Ecologically Appropriate Alternative” no 46th World Chemistry Congress, 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e IUPAC 49th General Assembly, **2017**, São Paulo, Brasil.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ESQUEMAS.....	XIV
LISTA DE ANEXOS.....	XV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. O PROBLEMA DOS RESÍDUOS.....	1
1.2. GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS.....	6
1.3. ALTERNATIVAS DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS.....	11
1.3.1. Aterro Sanitário.....	11
1.3.2. Incineração.....	12
1.3.3. Coprocessamento.....	15
1.4. GESTÃO DE RESÍDUOS QUÍMICOS EM UNIVERSIDADES.....	16
1.4.1. Histórico do Gerenciamento de Resíduos Químicos na UFRGS.....	19
1.4.2. Programa de Gerenciamento de Resíduos (PGR)	21
1.5. RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS.....	26
1.5.1. Processo de Destilação.....	29
1.5.2. Misturas Não Ideais.....	32
1.5.3. Destilador <i>Spinning Band</i>	33
2. OBJETIVOS.....	39
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	39
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
3.1. METODOLOGIA.....	40
3.2. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	45

3.3. RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS DE PLANTAS – MISTURA DE ACETATO DE ETILA E ÁGUA.....	47
3.3.1. Pequena escala.....	47
3.3.2. Grande escala.....	47
3.4. XILOL COM ETANOL, ÁGUA E PARAFINA.....	48
3.4.1. Pequena escala.....	48
3.4.2. Grande escala.....	48
3.5. RESÍDUOS PROVENIENTES DE EMPRESAS.....	49
3.5.1. Hexano.....	49
3.5.1.1. Pequena escala.....	49
3.5.1.2. Grande escala.....	50
3.5.2. Clorofórmio.....	50
3.6. MISTURA DE ACETATO DE ETILA E HEXANO.....	51
3.6.1. Preparação da curva de calibração.....	51
3.6.2. Pequena escala.....	52
3.6.3. Grande escala.....	52
3.7. DICLOROMETANO DE LABORATÓRIO DE PESQUISA.....	53
3.8. ETANOL PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DE FRUTAS.....	54
3.8.1. Etanol com extrato de polpa de caqui.....	54
3.8.1.1. Pequena escala.....	54
3.8.1.2. Grande escala.....	55
3.8.2. Mistura de Etanol, ácido acético e formaldeído.....	55
3.9. RESÍDUOS QUÍMICOS ORIUNDOS DE AULAS DE LABORATÓRIO DA GRADUAÇÃO.....	56
3.9.1. Álcool Amílico.....	56
3.9.2. Diclorometano.....	58
3.9.3. Hexano.....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1. RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS DE PLANTAS – MISTURA DE ACETATO DE ETILA E ÁGUA.....	59
4.2. XILOL COM ETANOL, ÁGUA E PARAFINA.....	65

4.3. RESÍDUOS PROVENIENTES DE EMPRESAS.....	75
4.3.1. Hexano.....	77
4.3.2. Clorofórmio.....	81
4.4. ACETONA.....	84
4.5. MISTURA DE ACETATO DE ETILA E HEXANO.....	87
4.6. DICLOROMETANO DE LABORATÓRIO DE PESQUISA.....	97
4.7. ETANOL PROVENIENTE DE EXTRAÇÃO DE FRUTAS.....	103
4.7.1. Etanol com extrato de polpa de caqui.....	104
4.7.2. Mistura de Etanol, ácido acético e formaldeído.....	108
4.8. RESÍDUOS QUÍMICOS ORIUNDOS DE AULAS DE LABORATÓRIO DA GRADUAÇÃO.....	112
4.8.1. Álcool Amílico.....	114
4.8.2. Diclorometano.....	122
4.8.3. Hexano.....	126
5. CONCLUSÕES.....	131
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135
ANEXOS.....	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Hierarquia da gestão de resíduos.....	7
Figura 2 – Estrutura do TCDD 1.....	14
Figura 3 – Ciclo de vida dos resíduos no PGR da UFRGS.....	25
Figura 4 – Diagrama de ponto de ebulição de um sistema binário.....	31
Figura 5 – Diagrama de ponto de ebulição de um sistema binário contendo azeótropo.....	33
Figura 6 – Concepção do destilador <i>spinning band</i> por Nerheim (a esquerda), com banda de teflon em formato helicoidal exemplificada à direita.....	36
Figura 7 – Descrição do destilador <i>spinning band</i> localizado no Laboratório de Purificação de Solventes no CGTRQ.....	37
Figura 8 - Foto do Destilador <i>Spinning band</i> localizado no Laboratório de Purificação de Solventes no CGTRQ.....	38
Figura 9 – Quantidade de resíduos recebidos pelo CGTRQ por ano.....	41
Figura 10 – Quantidade de resíduos recebidos pelo CGTRQ por unidade geradora.....	41
Figura 11 – Quantidade de resíduos enviados ao CGTRQ em 2015 por unidade geradora.....	42
Figura 12 – Quantidade de resíduos recebidos pelo CGTRQ em 2015 por classe.....	43
Figura 13 – Espectro de IV da primeira fração do AcOEt destilado.....	61
Figura 14 – Espectro de IV da segunda fração do AcOEt destilado.....	61
Figura 15 – Espectro de IV do AcOEt destilado em grande escala.....	63
Figura 16 – Espectro de IV do AcOEt da base de dados da AIST.....	64
Figura 17 – Cromatograma aproximado da fração 3, ressaltando a mistura do xilol recuperado.....	70
Figura 18 – Espectro de RMN ¹ H da região que aparecem os H não aromáticos do xilol recuperado.....	71
Figura 19 – Cromatograma do xilol recuperado utilizando coluna polar (RTX-WAX)	72
Figura 20 – Espectro de RMN ¹³ C da região que aparecem os C sp ³ do xilol recuperado.....	73

Figura 21 – Cromatograma da primeira fração de etanol destilado com pré-tratamento de sódio metálico (coluna apolar RTX-5)	74
Figura 22 – Espectro de IV da fração 4 da destilação de resíduo de hexano proveniente de empresa.....	78
Figura 23 – Espectro de IV da destilação de resíduo de hexano proveniente de empresa em grande escala.....	79
Figura 24 – Cromatograma do hexano recuperado usando coluna apolar RTX-5.....	80
Figura 25 – Cromatograma do clorofórmio recuperado usando coluna polar RTX-WAX.....	82
Figura 26 – Espectro de IV da primeira fração da destilação do resíduo de clorofórmio.....	83
Figura 27 – Cromatograma típico das destilações de acetona.....	85
Figura 28 – Cromatograma da fração 4 da destilação do SOPP de acetona.....	86
Figura 29 – Cromatograma da mistura 50% de acetato de etila em hexano utilizando uma coluna polar.....	89
Figura 30 – Gráfico contendo curva padrão da porcentagem volumétrica de acetato de etila em hexano, relacionada com a área dos picos no CG.....	90
Figura 31 – Cromatograma da amostra de concentração 23% de acetato de etila em hexano, utilizando hexano P.A. de um dos laboratórios da UFRGS.....	91
Figura 32 – Cromatograma da amostra de concentração 23% de acetato de etila em hexano, em que se utilizou hexano recuperado de empresa externa à UFRGS.....	91
Figura 33 – Sobreposição dos cromatogramas dos dois hexanos trabalhados..	92
Figura 34 – Gráfico contendo curva padrão do % de acetato de etila em hexano, em relação ao índice de refração.....	94
Figura 35 – Cromatograma da terceira fração da destilação de resíduo halogenado.....	99
Figura 36 – Cromatograma da segunda fração da destilação do resíduo halogenado.....	101
Figura 37 – Cromatograma do CH ₂ Cl ₂ redestilado após tratamento com 2,4-DNFH.....	101
Figura 38 – Espectro de RMN ¹ H da hidrazona precipitada.....	102

Figura 39 – Cromatograma da primeira fração da destilação de grande escala de resíduo de etanol da Faculdade de Agronomia.....	106
Figura 40 – Espectro de IV da destilação de grande escala de resíduo de etanol da Faculdade de Agronomia.....	107
Figura 41 – Cromatograma de uma fração da destilação de pequena escala de resíduo de etanol da Faculdade de Agronomia.....	109
Figura 42 – Cromatograma de uma fração da destilação de pequena escala de resíduo de etanol da Faculdade de Agronomia havendo pré-tratamento do resíduo.....	110
Figura 43 – Cromatograma do álcool isoamílico.....	117
Figura 44 – Espectro de RMN ¹³ C do álcool isoamílico.....	118
Figura 45 – Espectro ampliado de RMN ¹ H do álcool isoamílico mostrando os H dos CH ₂ α-OH.....	119
Figura 46 – Cromatograma do álcool <i>n</i> -amílico.....	120
Figura 47 – Cromatograma do diclorometano recuperado.....	124
Figura 48 – Cromatograma da primeira fração de hexano destilado.....	128
Figura 49 – Cromatograma da segunda fração de hexano destilado.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidades e valores para a destinação final dos resíduos gerados entre 02/2016 e 02/2017.....	26
Tabela 2 - Frações recolhidas na destilação do resíduo de acetato de etila em hexano.....	52
Tabela 3 – Análise de custos do Acetato de Etila.....	65
Tabela 4 – Resultado da destilação da mistura de xilol, etanol, água e parafina.....	69
Tabela 5 – Comparação RMN ¹ H e CG do xilol destilado.....	70
Tabela 6 – Comparação RMN ¹³ C e CG do xilol destilado.....	73
Tabela 7 – Análise de custos do xilol.....	75
Tabela 8 – Análise de custos do hexano de empresa.....	81
Tabela 9 – Análise de custos do clorofórmio de empresa.....	84
Tabela 10 – Resultados da validação da curva de calibração dos padrões de acetato de etila em hexano.....	92
Tabela 11 – Frações recolhidas na destilação do resíduo de acetato de etila em hexano.....	94
Tabela 12 – Análise de custos do acetato de etila e hexano.....	96
Tabela 13 – Análise de custos do diclorometano de laboratório de pesquisa....	102
Tabela 14 – Análise de custos do etanol com polpa de caqui.....	108
Tabela 15 – Análise de custos do etanol com formaldeído e ácido acético.....	111
Tabela 16 – Análise de custos do álcool <i>n</i> -amílico.....	121
Tabela 17 – Análise de custos do álcool isoamílico.....	121
Tabela 18 – Análise de custos do diclorometano da graduação.....	124
Tabela 19 – Análise de custos do hexano da graduação.....	129

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Síntese da Acetona-2,4-DNFH.....	99
--	----

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 – Carta aos professores das disciplinas QUI 02004 e QUI 02223.....	146
Anexo 2 – Espectro de IV da primeira fração da destilação de grande escala do Acetato de Etila proveniente da faculdade de Farmácia, contendo água.....	147
Anexo 3 – Espectro de IV da segunda fração da destilação de grande escala do Acetato de Etila da faculdade de Farmácia.....	148
Anexo 4 – Espectro de RMN ¹ H do Acetato de Etila recuperado da faculdade de Farmácia.....	149
Anexo 5 – Espectro de RMN ¹ H do xilol recuperado.....	150
Anexo 6 – Espectro de RMN ¹³ C do xilol recuperado.....	151
Anexo 6.1 – Espectro de RMN ¹³ C do xilol recuperado ampliado na região dos C primários e secundário.....	152
Anexo 6.2 – Espectro de RMN ¹³ C do xilol recuperado ampliado na região dos C terciários.....	153
Anexo 6.3 – Espectro de RMN ¹³ C do xilol recuperado ampliado na região dos C quaternários.....	154
Anexo 7 – Cromatograma do xilol recuperado.....	155
Anexo 8 – Espectro de Infravermelho do hexano recuperado de empresa.....	156
Anexo 9 – Cromatograma do hexano recuperado de empresa utilizando coluna apolar RTX-5.....	157
Anexo 10 – Espectro de Infravermelho do clorofórmio recuperado de empresa.....	158
Anexo 11 – Cromatograma do clorofórmio recuperado de empresa.....	159
Anexo 12 – Cromatograma de mistura 55% de Acetato de Etila em Hexano utilizando hexano recuperado.....	160
Anexo 13 – Cromatograma de mistura 55% de Acetato de Etila em Hexano utilizando hexano comercial.....	161
Anexo 14 – Cromatograma de mistura de Acetato de Etila em Hexano recuperada de laboratório de pesquisa, obteve-se concentração 40,3% de Acetato de etila em hexano aplicando a equação da Figura 24.....	162

Anexo 15 – Cromatogramas da segunda fração da destilação do resíduo halogenado proveniente de laboratório de pesquisa antes (acima) e depois (abaixo) do tratamento com 2,4-dinitrofenilhidrazina e destilação.....	163
Anexo 16 – Espectro de RMN ¹ H da Acetona-2,4-DFNH formada.....	164
Anexo 17 – Cromatograma do etanol recuperado proveniente de resíduo de etanol com polpa de caqui da Faculdade de Agronomia.....	165
Anexo 18 – Espectro de Infravermelho do etanol recuperado proveniente de resíduo de etanol com polpa de caqui da Faculdade de Agronomia.....	166
Anexo 19 – Espectro de RMN ¹ H do etanol recuperado proveniente de resíduo de etanol com polpa de caqui da Faculdade de Agronomia.....	167
Anexo 20 – Cromatograma do etanol recuperado proveniente de resíduo de etanol com formaldeído e ácido acético da Faculdade de Agronomia.....	168
Anexo 21 – Cromatograma do álcool <i>n</i> -amílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	169
Anexo 22 – Cromatograma do álcool isoamílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	169
Anexo 23 – Espectro de RMN ¹ H do álcool <i>n</i> -amílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	170
Anexo 24 – Espectro de RMN ¹³ C do álcool <i>n</i> -amílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	171
Anexo 25 – Espectro de RMN ¹ H do álcool isoamílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	172
Anexo 26 – Espectro de RMN ¹³ C do álcool isoamílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	173
Anexo 27 – Cromatograma do diclorometano recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	174
Anexo 28 – Cromatograma da primeira fração hexano recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	175
Anexo 29 – Cromatograma da segunda fração hexano recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS.....	176

RESUMO

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de métodos de separação, tratamento e recuperação de solventes orgânicos visando à otimização de metodologias de purificação, inicialmente em pequena escala, por vezes criando modelos, e logo a seguir trabalhar em grande escala em amostras do Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) da UFRGS. Inicialmente foi realizado um levantamento nos dados de resíduos enviados para descarte no CGTRQ dos últimos anos a fim de detectar quem eram os maiores geradores de resíduos e novos alvos de possível reciclagem de solventes.

A metodologia geral em laboratório envolveu estudos de microdestilação. A amostra de trabalho que chegava do CGTRQ primeiramente foi destilada em pequena escala, para se verificar se era possível que contaminantes pudessem ser separados do produto desejado. Isto também serviu para que se tivesse uma noção da eficiência do processo de recuperação antes de se passar à escala maior. Em uma segunda etapa passou-se à grande escala, realizando os processos de destilação em destilador tipo *spinning-band* semi automatizado com capacidade de 5 a 7 Litros de solvente por destilação e, com base nestes dados, foram discutidos parâmetros como relação custo-benefício, gasto de energia e percentual de solvente recuperado.

Já foram estudados com resultados bastante promissores 11 tipos de resíduos químicos de solventes orgânicos halogenados (diclorometano e clorofórmio) ou não halogenados (acetato de etila, xilol, hexano e etanol), proveniente de laboratórios de pesquisa, ensino de graduação e de empresas externas à universidade, dos quais já se têm finalizados os estudos e o desenvolvimento de métodos de recuperação de 8 produtos, podendo estes métodos serem aplicados tanto pelo CGTRQ, quanto pelos laboratórios de origem dos resíduos, quando em volumes menores. Do ponto de vista econômico, todas as destilações que foram realizadas em grande escala demonstraram alta valorização do resíduo que chegou ao Centro e em todos os casos sendo processos autossustentáveis. Outros solventes que se encontram ainda no estágio de pequena escala, também demonstraram resultados muito promissores e que provavelmente poderão se enquadrar na categoria dos processos autossustentáveis.

ABSTRACT

The general objective of this work was the development of methods for the separation, treatment and recovery of organic solvents aiming at the optimization of purification methodologies, initially on a small scale, sometimes creating models, and then work on large scale samples from the Center for the Management and Treatment of Chemical Waste (CGTRQ) at UFRGS. Initially, a survey was carried out on the waste data sent for disposal at the CGTRQ in recent years in order to detect who were the largest waste generators and new targets for possible solvent recycling.

The general laboratory methodology involved microdistillation studies. The work sample arriving from the CGTRQ was first distilled on a small scale to verify if it was possible that contaminants could be separated from the desired product. This also served to give a sense of the efficiency of the recovery process before moving to a larger scale. In a second stage, the distillation process was carried out in a semi-automated spinning-band distiller with a capacity of 5 to 7 liters of solvent by distillation and, based on this data, parameters such as cost-benefit ratio, energy expenditure and percentage of solvent recovered were discussed.

Eleven types of chemical wastes of halogenated organic solvents (dichloromethane and chloroform) or non-halogenated organic solvents (ethyl acetate, xylol, hexane and ethanol) have been studied with promising results from research laboratories, undergraduate teaching laboratories and companies outside the university, of which the studies and the development of methods of recovery of eight products have already been finalized, being these methods able to be applied by both the CGTRQ and the laboratories of origin of the residues, when in smaller volumes. From an economic point of view, all the distillations that were carried out on a large scale showed high valorization of the waste that arrived at the Center and, in all cases, being self-sustainable processes. Other solvents still in the small-scale stage have shown very promising results as well and are likely to fall into the category of self-sustainable processes.

1. INTRODUÇÃO

1.1 O PROBLEMA DOS RESÍDUOS

O nome resíduo é dado a qualquer substância ou objeto de que o ser humano pretende desfazer-se por não lhe reconhecer utilidade. Tanto resíduos quanto os rejeitos são produtos de alguma apropriação, processo ou atividade desenvolvida. Porém, é importante ressaltar a diferença entre eles: resíduo é aquele que possui um potencial de uso com ou sem tratamento. Já o rejeito não apresenta possibilidade técnica ou econômica de uso, devendo ser tratado para descarte final¹.

O estudo dos resíduos pode nos dar uma percepção de comportamentos de civilizações antigas e pode inclusive ser material fundamental para a resolução de crimes. O ser humano, por sua própria natureza, é descuidado com seus resíduos. Os Maias da América Central possuíam aterros sanitários que ocasionalmente explodiam e pegavam fogo. Algumas culturas não se importavam com o desperdício, considerando tudo descartável. Muitos locais maias demonstravam tal consumo descuidado². O desperdício de recursos estão provavelmente relacionados com a oferta de matéria-prima disponível mais que qualquer outro fator. Por exemplo, nos anos 1950 a 1970 do Séc. XX, quando a gasolina era abundante e barata, os automóveis ficaram maiores, ninguém estava pensando em suprimentos futuros. Agora que se começa a perceber que estes recursos são limitados foram planejados e fabricados carros menores, com consumo menor de gasolina e, inclusive, sendo capazes de utilizar fontes de energia alternativa.

Resíduos desempenharam papéis muito importantes na história. A peste bubônica, a cólera e a febre tifoide, para mencionar alguns exemplos, foram doenças que acometeram as populações da Europa e influenciaram até as monarquias. Estas doenças foram causadas pelo acúmulo de imundícies que abrigavam ratos. Não era incomum que os europeus jogassem seu lixo e inclusive dejetos humanos pela janela³.

A geração de resíduos não é uma novidade, desde que o ser humano está na Terra, pois cada processo de produção, transformação ou obtenção de

materiais está associada à sua produção. O que se tem como novo é a consciência da necessidade do pensamento no assunto, em decorrência do aumento populacional no mundo inteiro e, com isso, o aumento exponencial da quantidade de resíduos gerada.

Alguns dados interessantes a respeito da geração de resíduos no passado³:

- ~6500 a.c. – Estudos arqueológicos mostraram que um clã de nativos americanos que habitavam onde hoje é a região do Colorado (EUA) produziam em média 2,4 kg de resíduos por dia.
- ~3000 a.c. - o primeiro aterro sanitário urbano no mundo foi organizado em Creta (Grécia)
- ~500 a.c. – Em Atenas (Grécia) foram institucionalizadas técnicas similares ao que já era realizado no resto do país, o diferencial é que havia um regulamento que requeria que os resíduos fossem jogados em aterros a pelo menos uma milha de distância dos limites da cidade.
- 1388 d.c. – O Parlamento Inglês barra o descarte de resíduos em valas e vias fluviais.
- 1400 d.c. – Pilhas de lixo são tão altas do lado de fora dos portões de Paris (França) que chegam a interferir na defesa da cidade.
- 1842 d.c. – Um relatório na Inglaterra liga doenças a condições ambientais imundas. A “era do saneamento” começa.
- 1874 d.c. – Em Nottingham (Inglaterra) uma nova tecnologia é criada com o nome de “O Destruidor” provendo o primeiro sistema de incineração de resíduos. Até então, muitas das queimas eram acidentais, resultado da produção de metano.
- 1900 d.c. – Nos Estados Unidos pocilgas foram desenvolvidas para que porcos comessem lixo fresco ou cozido. Em meados dos anos 1950 um surto de Exantema vesicular resultou no abate de milhares de suínos que haviam comido lixo fresco. Uma lei foi aprovada para que o lixo fosse cozido antes de ser dado como alimento para suínos.

- 1914 d.c.– Havia cerca de 300 incineradores nos EUA para incineração de resíduos.
- Por volta dos anos 1920 d.c. – Aterros sanitários começam a se tornar um método popular de recuperar terras pantanosas enquanto os livrava do lixo.

A questão ecológica ou uma maior preocupação com o meio ambiente surgiu no final da década de 1960, quando cientistas já alertavam sobre os riscos de um crescimento econômico baseado na exploração dos recursos naturais. Surgem nessa década os primeiros movimentos ambientais motivados pela contaminação das águas e do ar nos países industrializados. Mas foi nos anos 1970 que tomou forte impulso, dando enfoque à regulamentações e controles ambientais. Em 1972 aconteceu a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, mais conhecida como Conferência de Estocolmo, que é amplamente reconhecido como um marco nas tentativas de melhorar as relações do homem com o meio ambiente, trazendo 26 princípios relativos ao meio ambiente e desenvolvimento, um plano de ação com 109 recomendações e uma resolução. Nessa década, a crise energética trouxe à tona a discussão sobre a racionalização do uso de energia e a busca por combustíveis mais limpos (a partir de fontes renováveis).

Nos anos 1980, o rigor da legislação específica passou a controlar a instalação de indústrias, a emissão de poluentes no ar e a geração de resíduos perigosos que passam a ocupar um lugar de destaque nas discussões mundiais⁴. Nos anos 1990 o homem passa a pagar o custo de manter limpo o ambiente em que vive. A Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (ECO 92), realizada no Rio de Janeiro, mostrou que a questão ambiental ultrapassa os limites das ações isoladas e localizadas, para se constituir em uma preocupação global. A adoção das normas internacionais de gestão ambiental foi uma das medidas encontradas para garantir a conservação do meio ambiente e do desenvolvimento sustentável⁵.

Fruto destes eventos, a ideia de criação de um tratado que regulasse a emissão de gases que agravam o efeito estufa começou em 1988 na “*Toronto Conference on the Changing Atmosphere*” no Canadá, contudo foram

necessárias várias outras conferências sobre o Meio Ambiente e o Clima, até que foi discutido e negociado a criação do Protocolo de Kyoto, no Japão, em 1997 o qual foi ratificado em 1999 e apenas entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005, devido à necessidade de que 55 países, que juntos produzissem 55%, das emissões o ratificassem.

O Protocolo de Kyoto era um tratado internacional que tinha como objetivo fazer com que os países desenvolvidos assumissem o compromisso de reduzir a emissão de gases que agravam o efeito estufa, para aliviar os impactos causados pelo aquecimento global. Além disso, foram realizadas discussões para estabelecer metas e criar formas de desenvolvimento que não fossem prejudiciais ao planeta.

No tratado foi proposto que os países-membros, principalmente os mais desenvolvidos, assumissem a obrigação de reduzir a emissão dos gases do efeito estufa, diminuindo pelo menos 5,2% no período entre 2008 a 2012, em relação aos níveis de 1990. As metas do Protocolo de Kyoto não eram iguais para todos, eram níveis diferentes para os países do Anexo I (países desenvolvidos) alegando que estes tiveram uma industrialização prematura em relação aos países Não-Anexo I (países em desenvolvimento), contribuindo por cerca de 30 anos a mais com emissões de gases estufa. Mas para que ocorresse essa redução, várias atividades econômicas teriam (e ainda tem) que ser modificadas através de algumas ações⁶:

- Reformar os setores de energia e transportes;
- Promover o uso de fontes energéticas renováveis;
- Eliminar mecanismos financeiros e de mercados que sejam inapropriados;
- Limitar as emissões de metano no gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos;
- Proteger florestas e outros sumidouros de carbono.

Atualmente, este é um assunto de grande relevância e enorme repercussão na sociedade e foi objeto da COP 21 em Paris, conferência internacional da ONU, onde no dia 12 de dezembro de 2015, adotou-se um novo acordo global que busca combater os efeitos das mudanças climáticas, bem

como reduzir as emissões de efeito estufa, um novo tratado mundial substituindo o Protocolo de Kyoto. Terminologias como tecnologia limpa, processo limpo, síntese limpa e química verde, têm se tornado muito frequentes na literatura, sendo que já existem revistas especializadas nestes assuntos, como *Journal of Cleaner Production* e o *Green Chemistry Journal*.

O conceito de química verde pode ser definido como uma metodologia que cria, desenvolve e implementa processos ou uso de produtos químicos que busquem reduzir ou até eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas à saúde humana e ao ambiente⁷. Para a indústria química este tema pode definir a sobrevivência ou não de algumas empresas ou atividades ligadas à química. A implantação em uma escala mundial da norma ISO 14000 (gerência para o meio-ambiente) é uma realidade e uma exigência importante para diversas empresas^{8,9}. A ISO 14000 é constituída por uma série de normas que determinam diretrizes para garantir que determinada empresa (pública ou privada) pratique a gestão ambiental. O principal objetivo da ISO 14000 e de suas normas é garantir o equilíbrio e proteção ambiental, prevenindo a poluição e os potenciais problemas que esta poderia trazer para a sociedade e economia. Este certificado simboliza que determinada empresa tem preocupação com a natureza e possui responsabilidades com o meio ambiente, perfil empresarial que colabora para a valorização dos produtos ou serviços da companhia e da marca.

Com o avanço da industrialização, a natureza dos resíduos mudou drasticamente. Se por um lado este desenvolvimento melhorou significativamente a qualidade de vida, por outro lado o surgimento de novos materiais e processos acabou por gerar resíduos com constituição e natureza químicas extremamente variáveis e, em geral, bastante complexas. Os resíduos podem ser considerados perigosos, não perigosos, ativos e passivos e dependendo da classificação, quando descartados de forma inadequada, podem contaminar o solo, as águas (superficiais, subterrâneas, etc.), o ar e os sedimentos¹⁰.

Caracterizar e classificar um material residual significa identificar as propriedades ou características daquele material que possam causar danos ao homem e ao meio ambiente. Esta ação subsidia diretamente a tomada de

decisões técnicas e econômicas em todas as fases do manejo do material. No Brasil, o processo para classificar um material residual deve seguir o recomendado pela NBR 10.004:2004¹¹ da ABNT e a consulta de seus oito anexos, que apresentam, entre outros atos normativos, listagens de resíduos perigosos. Segundo a referida norma os resíduos são classificados em:

- Classe I – Perigosos: são aqueles que podem apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
- Classe II – Não Perigosos:
 - Classe II A – Não inertes: são resíduos que não apresentam periculosidade, porém, não são inertes e podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
 - Classe II B – Inertes: são resíduos que, quando submetidos ao teste de solubilização (NBR 10.006¹²), não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

1.2 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS.

Segundo as Nações Unidas¹³, gerenciamento de resíduo é o conjunto das atividades técnicas que incluem a coleta, o transporte e o descarte de resíduos, bem como o controle, o monitoramento, a regulamentação da produção, a prevenção da produção de resíduos através de criação de novas metodologias, a reutilização e a reciclagem.

O termo geralmente se relaciona a todos os tipos de resíduos, sejam gerados durante a extração de matérias-primas, seu processamento em produtos intermediários ou finais, o consumo de produtos finais ou qualquer outra atividade humana, incluindo resíduos domésticos (residencial, institucional e comercial), agrícola e de tratamentos médicos, resíduos domésticos perigosos e lodo de esgoto¹⁴.

Existem vários conceitos sobre gerenciamento de resíduos que podem variar entre países e regiões. Entre os mais comuns encontra-se a hierarquia de resíduos, o ciclo de vida de um produto, a eficiência do uso de recursos e o princípio do poluidor pagador. A hierarquia dos resíduos se refere aos “3 R”: reutilizar, reduzir e reciclar. Esta estratégia classifica o gerenciamento de resíduos de acordo com a conveniência em termos da minimização de resíduos. A hierarquia de resíduos permanece como pedra fundamental na maioria das estratégias de minimização de resíduos. O objetivo principal deste método é extrair o máximo de benefícios dos produtos e gerar uma quantidade mínima de resíduos. A hierarquia de resíduos é representada por uma pirâmide por causa da premissa básica da política de agir primeiro e evitar a geração de resíduos (ver Figura 1). O próximo passo preferível é criar qualquer ação que permita a reutilização, reciclagem ou recuperação de um resíduo. A seguir está o tratamento, que consiste em qualquer ação que reduza o volume ou a toxicidade de um material a ser descartado. Por último, se não for possível aplicar nenhuma das alternativas anteriores é necessário garantir uma disposição final do rejeito no ambiente, dentro das normas e padrões legais.



Figura 1 – Hierarquia da gestão de resíduos

A vida útil de um produto começa com o projeto do mesmo, a seguir ele é manufaturado, distribuído, utilizado e então segue os estágios da hierarquia dos resíduos de reduzir, reutilizar e reciclar. Cada um dos estágios anteriores do

ciclo de vida oferece oportunidade de uma política de intervenção, de repensar a necessidade do produto, de reprojeter para minimizar a geração potencial de resíduos e de estender o seu uso. A chave no ciclo de vida de um produto é otimizar o uso das matérias-primas limitadas que o mundo oferece, evitando a geração desnecessária de resíduos.

A eficiência do uso de recursos reflete-se na compreensão de que o atual desenvolvimento e crescimento econômico global não podem ser sustentados com os padrões atuais de produção e consumo. Globalmente, se está extraindo mais recursos para produção de outros bens do que o planeta pode reabastecer. A eficiência do uso de recursos é a redução do impacto ambiental da produção e consumo destes bens, da extração da matéria-prima à sua utilização final e descarte.

O princípio do poluidor pagador é um princípio normativo de caráter econômico que imputa ao poluidor os custos decorrentes da atividade poluente. Com respeito ao gerenciamento de resíduos, este princípio consiste na obrigação do poluidor de arcar com os custos da reparação do dano por ele causado ao meio ambiente decorrente de, por exemplo, um incorreto descarte de resíduos¹⁵.

Na maior parte dos países desenvolvidos, a eliminação de resíduos domésticos é financiada por uma taxa, ou imposto, nacional ou local. A eliminação de resíduos, comercial e industrial, por sua vez, é normalmente cobrada como um serviço comercial, muitas vezes como um encargo integrado que inclui custos de descarte. Esta prática pode encorajar as empresas contratadas a optar pelo método mais barato de despejo, como aterros sanitários, ao invés de opções ambientalmente mais corretas de manejo, como a reutilização e reciclagem.

A negligência e/ou má gestão de empresas historicamente já mostrou o quanto pode ser perigoso o descuido com o despejo incorreto de seus efluentes. A cidade de Minamata fica ao sul do Japão e é uma cidade que cresceu em volta de uma indústria, a Chisso Factory, que por volta de 1930 começou a trabalhar com a produção de acetaldeído, que era gerado utilizando um catalisador de mercúrio. O resíduo era jogado diretamente na Baía de Minamata, contendo vários poluentes venenosos e, entre eles, metil mercúrio. Com o passar dos anos foram registrados casos de disfunções neurológicas em famílias de pescadores,

bem como em gatos e aves que se alimentavam de peixes contaminados com altas concentrações de mercúrio. A indústria lançou, durante 40 anos, cerca de 27 toneladas de mercúrio no mar, contaminando peixes e frutos do mar. Mais de 3.000 pessoas adoeceram e centenas morreram. A região só foi declarada livre de mercúrio em 1997¹⁶.

Em uma cidade da Índia chamada Bhopal, na madrugada de 3 de dezembro de 1984, um vazamento de 25 a 45 toneladas de isocianato de metila causou a morte de 3.500 a 7.500 pessoas (alguns falam de até 23.000 mortes) e a intoxicação em mais de 150.000 pessoas. O acidente foi causado pelo vazamento de gás da fábrica de agroquímicos da Union Carbide, que após o acidente simplesmente abandonou o local. Até hoje o solo e a água da área têm altas concentrações de metais pesados e produtos clorados e cancerígenos¹⁷.

Mas não é só em outros países que acontecem estes desastres. Em 2006 apareceram 80 toneladas de peixes mortos no Rio dos Sinos, sendo esta a maior mortandade de peixes já registrada no estado do Rio Grande do Sul. O desastre foi em decorrência do incorreto escoamento de resíduos provenientes de indústrias da região. Seis indústrias foram autuadas: Gelita, que trabalha no setor alimentício; Utresa, que trabalha com tratamento de resíduos e Três Portos, no segmento de papel. As outras três indústrias entraram com recursos para não ter seus nomes divulgados.

Mais recentemente, em agosto de 2016, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (Fepam) suspendeu as atividades da Cettraliq, que tratava resíduos químicos líquidos na Zona Norte de Porto Alegre. Esta empresa inclusive já fora responsável pela destinação final dos resíduos químicos aquosos da UFRGS, coletados pelo Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ). Segundo a assessoria da Fepam, a medida foi tomada após investigação, pelo fato da empresa ter relação com as alterações no odor e no sabor da água da capital e por isso a Cettraliq está impedida de receber e lançar efluentes líquidos no Lago Guaíba¹⁸.

Com base nestes poucos exemplos mostrados acima, percebe-se que não apenas é necessário que exista uma legislação que oriente e obrigue as pessoas a terem um maior cuidado com o meio ambiente bem como exista uma maior fiscalização para o cumprimento das mesmas. Nos últimos 30 anos, o Brasil tem avançado a passos largos na proteção ao meio ambiente e na gestão

de seus resíduos. O poder público, a comunidade acadêmica e a população cada vez mais incorporam a consciência de que todos são responsáveis pelo que é produzido durante toda a cadeia produtiva, desde a coleta da matéria-prima até a disposição final dos resíduos.

A primeira vez que apareceu uma regulamentação organizada sobre a questão do meio ambiente foi com a lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. Esta lei, que foi criada antes ainda da Constituição Federal de 1988, define alguns princípios que são muito importantes, carregados até as novas leis implementadas mais recentemente. O principal dentre eles é o da responsabilidade objetiva, que significa que não importa as condições que causaram o dano ambiental, o que importa é o dano em si. Bem como o princípio do poluidor pagador: aquele que causa o dano, paga pelo dano. Esta Lei ainda instituiu o Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA) e o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e estabeleceu o instrumento do Licenciamento Ambiental¹⁹.

Na Constituição Federal de 1988, o meio ambiente possui um artigo específico para tratar do tema. De acordo com o Art. 225, “Todos têm o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo, essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”²⁰. Aqui está um outro princípio fundamental do meio ambiente, o de que ele é um bem difuso, ou seja, pertence a todos e todos têm o dever de cuidá-lo.

Contudo, até a implementação da Lei nº 9.605/1998, o cuidado com o meio ambiente ainda era algo que estava apenas na letra da lei. Se falava de responsabilidade objetiva, do princípio do poluidor pagador, do dever do cidadão, mas só a partir da implementação da Lei de Crimes Ambientais as condutas e atividades lesivas ao meio ambiente passaram a ser consideradas crimes. São ainda definidos os crimes ambientais relacionados à degradação do meio ambiente e as respectivas penas e critérios para sua aplicação²¹.

Para dar um exemplo da Lei de Crimes Ambientais, se um efluente de algum laboratório do Instituto de Química da UFRGS causar danos às matas ou águas, a universidade levaria uma multa de 5 mil a 1 milhão de reais e poderia ser presa toda a cadeia de responsáveis, do professor ao Reitor. A multa mais alta que existe na lei é de R\$ 50 milhões, que já foi aplicada para alguns eventos de derramamento de óleo, em operações da Petrobrás na Baía da Guanabara e da Chevron, na Bacia de Campos, e mais recentemente foi aplicada no acidente da Samarco, no rompimento da barragem de rejeitos de mineração no município de Mariana, Minas Gerais. Apesar disso, o valor final pode ser maior devido à autuação em diversos itens diferentes.

Mais recentemente, em 2010 foi implementada a Lei nº 12.305 - Política Nacional de Resíduos Sólidos que dispõe sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluindo os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis²². É interessante destacar nesta Lei o pensamento já difundido pelos princípios da química verde: “Se for possível, não gere resíduo. No entanto, se for gerado, utilize os 3 R ‘reduza, reutilize e recicle’. A seguir, pense no tratamento do seu resíduo caso não dê para utilizar as categorias anteriores e só em último caso disponha os rejeitos num local ambientalmente adequado”. Trata-se de um processo cíclico, onde o gerador deve se preocupar com seus resíduos, de preferência reutilizando, em detrimento do processo linear onde seu resíduo é jogado fora e para a próxima reação é necessária a compra de toda matéria-prima novamente.

1.3 ALTERNATIVAS DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS

1.3.1 Aterro Sanitário

Um aterro sanitário é um local destinado à decomposição de resíduos sólidos gerados pela atividade humana e é considerado uma das mais antigas formas de tratamento de resíduos, sendo a forma mais comum de disposição organizada de resíduos praticada ao redor do mundo³. No Brasil, de acordo com

a Lei nº 12.305, os resíduos sólidos devem ser levados de preferência a uma cooperativa de recicladores²².

Durante a operação de um aterro, os caminhões que carregam o resíduo jogam seu conteúdo em um buraco na terra, onde compactadores ou escavadeiras podem espalhar e compactar o resíduo. Tipicamente, o resíduo compactado é coberto diariamente com terra ou materiais alternativos. A compactação do resíduo é um fator crítico para a extensão do tempo do uso de um aterro.

Geralmente aterros sanitários são um dos meios de melhor custo-benefício para dispor resíduos, especialmente em países com grandes áreas abertas. Enquanto outros métodos, como incineração e o coprocessamento, requerem um grande investimento em infraestrutura, aterros sanitários possuem custos menores e fixos. Além do mais o gás liberado pelo aterro pode ser reutilizado como fonte de energia para outros processos.

Ainda que seja uma boa alternativa para países com grande extensão territorial, deve-se lembrar que os aterros geralmente são colocados em ecossistemas naturais e ocupam uma área extensa que geralmente deve estar em algum local afastado da zona urbana, logo o transporte possui um custo alto, sem contar a emissão de gás carbônico dos veículos envolvidos no processo. Compostos orgânicos são decompostos anaerobicamente, gerando gases como gás carbônico e metano que são gases de efeito estufa, sem contar que este último é inflamável e potencialmente explosivo. Outro produto da decomposição de matéria orgânica é o chorume, líquido que pode se infiltrar no solo do aterro e contaminar o lençol freático.

1.3.2 Incineração

O processo de incineração é um processo de tratamento de resíduos que envolve a combustão de material orgânico contido em resíduos orgânicos²³. A incineração de resíduos converte o material em cinzas, gases e calor. As cinzas em sua maior parte são formadas por componentes inorgânicos do resíduo. Gases particularmente poluentes devem ser eliminados do gás de

escape antes deste ser dispersado para a atmosfera e em alguns casos o calor gerado pode ser usado para gerar energia elétrica.

A incineração já foi considerada como o método mais eficiente de eliminar os resíduos químicos, sejam eles de origem doméstica ou industrial. Entretanto, com o avanço da industrialização, a natureza dos resíduos mudou drasticamente. A produção em massa de produtos químicos torna, hoje em dia, a eliminação dos resíduos através da queima, por incineração, um processo complexo, de custo elevado e altamente poluidor. Baseando-se na crença de que a queima faz o resíduo desaparecer, a incineração emergiu como um método amplamente utilizado pelas indústrias para destruir o resíduo tóxico gerado. Porém, longe de fazer desaparecer, a incineração gera ainda mais resíduo tóxico, tornando-se uma ameaça significativa para a saúde pública e o ambiente, o que é inaceitável nos padrões atuais.

A incineração é proposta como uma alternativa tanto para aterros sanitários de lixo doméstico como para os aterros industriais para resíduos inertes ou tóxicos. Todos os tipos de aterro possuem tempo de vida limitado e custos de manutenção. No caso de aterros especiais para resíduos tóxicos, os custos são ainda mais elevados devido aos riscos de contaminação que o aterro industrial tem que evitar.

Nenhum processo de incineração opera com 100% de eficácia. Incineradores reduzem a massa sólida do resíduo original em 80-85% e o volume em 95-96%, dependendo da composição e do grau de recuperação dos materiais. Os incineradores não destroem totalmente os resíduos, ao invés, podem ainda gerar materiais tóxicos no ar ou na forma de cinzas, que podem acabar nos efluentes de equipamentos de lavagem e/ou processos de refrigeração. As cinzas de incineradores carregam muito dos mesmos poluentes que são emitidos nos gases de chaminé. Substâncias químicas presentes no resíduo industrial ou doméstico podem não ser totalmente queimadas e acabam sendo liberadas na forma de gases. Tais produtos ainda podem escapar para a atmosfera devido a emissões fugitivas durante o armazenamento, transporte dos resíduos ou das cinzas e a própria manipulação dos mesmos.

Como alguns dos impactos da incineração poderemos citar os produtos de combustão incompleta e a formação de novos poluentes como as dioxinas e os furanos. As dioxinas e furanos são compostos orgânicos contendo carbono, hidrogênio, oxigênio e cloro e são reconhecidamente tóxicos, com grande potencial nocivo à saúde humana. Entre esses efeitos citam-se lesões dermatológicas, má formação de fetos, abortos, câncer e patologias neurológicas e hepáticas.

Esses compostos não são gerados propositalmente pela indústria, uma vez que não foram desenvolvidas sínteses específicas para a sua produção, entretanto o seu aparecimento nos processos industriais deve-se à formação de subprodutos na indústria de síntese de clorados, na indústria de processamento de metais e nas fábricas de papel e celulose (onde se pratica o branqueamento de polpa pelo cloro).

Diversas são as possibilidades de formação de dioxinas em incineradores. Shaub e Tsang²⁴, em 1893, formularam um modelo da cinética química do mecanismo de formação em incineradores, aceito por diversos pesquisadores, e que possibilitou uma fundamentação teórica para muitas pesquisas experimentais na área.

Os diversos isômeros policlorodibenzo-*p*-dioxinas e os policlorodibenzo-furanos têm toxicidades distintas. Os que contêm de 4 (quatro) a 8 (oito) átomos de cloro na molécula são os mais tóxicos, e entre estes, o 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) (**1**) é o composto de maior toxicidade já analisado pela agência americana de meio ambiente, Environmental Protection Agency (EPA)²⁵. O herbicida desfolhante “Agente Laranja”, usado pelos EUA no final da década de 1960 na Guerra do Vietnam, continha TCDD em quantidades superiores a 30 ppm²⁶.

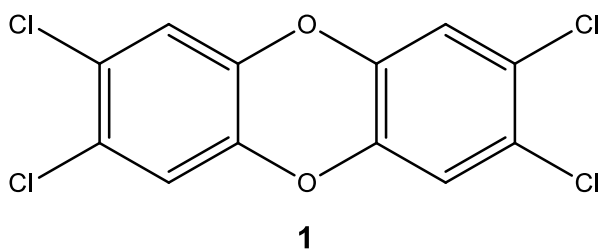


Figura 2 – Estrutura do TCDD **1**

1.3.3 Coprocessamento

De acordo com a resolução 316/2002 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)²⁷, o coprocessamento de resíduos industriais significa reutilizar, em processo térmico, um material ou substância considerada como sucata ou que não tenha nenhum outro uso econômico, resultante de alguma atividade industrial, urbana, agrícola, de serviços da saúde ou comerciais. Esta operação deve ser realizada com temperaturas acima de 800°C.

A produção do clínquer em fornos de cimento envolve temperaturas muito altas. Na indústria de cimentos, o principal combustível do forno de clínquer é carvão ou coque de petróleo. A queima dentro de um forno de clínquer requer temperaturas que chegam a 1400-1500°C e, conseqüentemente a temperatura da chama deve ser ainda maior para garantir a transmissão de calor da chama para o material. Alguns meios de obter poder calorífico necessário são a combinação de combustíveis fósseis com resíduos industriais como borras de tinta, cascas de arroz, solventes usados, óleos lubrificantes queimados dentre outros. Resíduos líquidos podem ser introduzidos em fornos de cimento utilizando queimadores de óleo convencionais e resíduos sólidos na forma de material granulado ou pó que pode ser queimado como pó de carvão.

A utilização de resíduos como combustíveis em fornos de clínquer nas fábricas de cimento é prática que remonta à época da crise do petróleo na década de 1970, quando foi necessário buscar-se fontes de energias alternativas. Anos mais tarde é considerada uma ação coordenada entre as indústrias cimenteiras e indústrias geradoras de resíduos, com aprovação dos órgãos de meio ambiente, como uma solução definitiva para a destinação dos rejeitos indesejáveis gerados nos processos industriais.

Em comparação com outros tipos de incineradores de resíduos perigosos, os fornos de cimento possuem várias características que os tornam uma tecnologia eficiente para a destruição de resíduos orgânicos altamente tóxicos e estáveis. A temperatura de combustão e o tempo de residência dentro do forno de cimento excedem aos valores alcançados em incineradores de resíduos perigosos comerciais²⁸. Além dos benefícios econômicos, dado o menor custo dos resíduos utilizados se comparados ao dos combustíveis

normais requeridos, ainda há alguns benefícios ambientais, tanto devido à redução da necessidade de extração e processamento de combustíveis fósseis, como também porque é assim encontrada uma utilidade para os resíduos²⁹.

1.4 GESTÃO DE RESÍDUOS QUÍMICOS EM UNIVERSIDADES

Os laboratórios universitários são instituições peculiares devido à sua tríplice missão de dedicar-se à pesquisa, ao ensino e à extensão. De forma geral, um laboratório universitário, cujo sistema de qualidade se insira neste contexto tri-funcional (ensino, pesquisa e extensão), possui ferramentas suficientes para propiciar o desenvolvimento socioeconômico de um país, contribuindo com a obtenção de melhores equipamentos, serviços e, principalmente, com a capacitação dos recursos humanos³⁰.

O tema de gestão de resíduos laboratoriais é um assunto mundialmente discutido, principalmente nas universidades de países desenvolvidos, geralmente alavancadas pela criação de leis a respeito do cuidado com o meio ambiente. Estas instituições, vêm estudando alternativas para garantir a continuidade dos trabalhos de pesquisa e docência, sem que para isso haja a necessidade de degradar o ambiente, bem como já é transmitido aos alunos, futuros profissionais, a importância de se preocupar com a destinação dos resíduos gerados em seu trabalho.

Ashbrook e Reinhardt³¹ citam várias instituições que implantaram seus Programas de Gestão de Resíduos (PGR) a partir da década de 70, como a University of California, a University of Wisconsin, a New Mexico State University, a University of Illinois e a University of Minnesota. Nessas duas últimas, foram enumerados aproximadamente 2000 produtos químicos utilizados em rotina, resultando em ampla variedade de materiais residuais. Izzo³² também relata interessante programa de prevenção à poluição e minimização da geração de resíduos nos laboratórios da Princeton University. Algumas experiências também resultaram na publicação de livros sobre a questão, apresentando inclusive métodos de tratamento para alguns tipos de resíduos^{33,34,35}.

Um grande problema enfrentado pelas instituições de ensino superior, seja nos laboratórios de ensino ou de pesquisa, é a grande quantidade de resíduos de diversas composições, baixo volume e elevada especificidade. Não existe uma constância no material de pesquisa, que pode mudar a cada novo projeto que é iniciado por um pesquisador, e em cada aula prática um novo assunto é tratado ocasionando uma grande variedade de resíduos gerados. Isto cria uma dificuldade na tarefa de estabelecer um tratamento e/ou disposição final comum a todos os resíduos em comparação a uma indústria que se fixa na produção em grande escala de um número muito menor de produtos³⁶.

Algumas vezes, o descaso com a gestão e o tratamento de resíduos geram problemas que podem tomar proporções graves: contaminações de solo devido a vazamentos ou até mesmo explosões por contato de materiais não compatíveis, pode-se citar como fato comum se observar resíduos químicos estocados de forma inadequada aguardando seu destino final, isso se forem estocados. Ainda, a cultura ainda muito generalizada é o descarte na pia do laboratório, já que boa parte das instituições públicas brasileiras de ensino superior não têm uma política institucional clara que permita um tratamento global do problema³⁶.

De acordo com Jardim³⁷, a efetivação de um programa de gestão de resíduos é algo que exige, antes de tudo, mudança de atitudes e por isto é uma atividade que traz resultados a médio e longo prazo, além de requerer realimentação contínua. Por ser um programa que, uma vez posto em prática, terá atuação perene dentro da unidade geradora de resíduo, é muito importante que o mesmo seja muito bem equacionado, discutido e assimilado por todos aqueles que serão os responsáveis pela manutenção e sucesso do mesmo. Deste modo, as premissas (e condições) básicas para sustentar um programa desta natureza são quatro:

- 1- O apoio institucional irrestrito ao Programa;
- 2- Priorizar o lado humano do Programa frente ao tecnológico;
- 3- Divulgar as metas estipuladas dentro das várias fases do Programa;
- 4- Reavaliar continuamente os resultados obtidos e as metas estipuladas.

O autor ainda destaca que é importante que a instituição esteja realmente disposta a implantar e sustentar um programa de gerenciamento de resíduos, pois o insucesso de uma primeira tentativa, via de regra, desacredita tentativas posteriores³⁷. Além disso, segundo Conto³⁸, os problemas relacionados aos resíduos gerados em universidades não são apenas físicos, químicos ou biológicos: são também comportamentais e de gestão acadêmica. Nessas instituições, mudanças comportamentais da comunidade acadêmica (administradores, professores, estudantes, técnicos, colaboradores, fornecedores, terceirizados e locadores de espaço) e a integração das diferentes áreas do conhecimento são importantes para a adoção de uma política ambiental e, conseqüentemente, para a solução de conflitos ambientais. A divulgação interna e externa do Plano de Gestão de Resíduos é fundamental para a conscientização e difusão das ideias e atitudes que o sustentarão; e finalmente, trabalhando com metas pouco ambiciosas (e reais), deve-se sempre reavaliar os êxitos (ou insucessos) obtidos, redirecionando-as, se preciso for, para que o programa seja factível³⁷. As universidades, como instituições responsáveis pela produção e socialização do conhecimento e formação de recursos humanos, têm papel importante: dar o exemplo (produzir, socializar e formar, respeitando o meio ambiente).

No Brasil, a implementação de uma gestão de resíduos em universidades vem sendo realizada nas últimas duas décadas, principalmente em algumas das maiores e mais antigas universidades estaduais e federais. Para citar algumas: Instituto de Química da Universidade de São Paulo³⁹ (USP); Instituto de Química da Universidade de São Paulo do Campus São Carlos⁴⁰ (USP-SC); Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo⁴¹ (USP); Universidade de Campinas⁴² (Unicamp); Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro⁴³ (UERJ); Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná⁴⁴ (UFPR); Universidade Federal de São Carlos⁴⁵ (UFSCar); Universidade Federal do Rio de Janeiro⁴⁶ (UFRJ); e ainda em algumas universidades privadas, como a Universidade Católica de Brasília⁴⁷ (UCB) e a Universidade Regional de Blumenau⁴⁸ (FURB). Destacando as instituições do Rio Grande do Sul temos: Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul^{1,49} (UFRGS); Universidade Regional Integrada do

Alto Uruguai e das Missões⁵⁰ (URI); o Centro Universitário Univates⁵¹; a Universidade de Caxias do Sul⁵² (UCS); a Universidade do Rio dos Sinos⁵³ (Unisinos); a Universidade Federal de Santa Maria⁵⁴ (UFSM); a Universidade de Santa Cruz do Sul⁵⁵ (Unisc) e a Universidade Federal de Pelotas (UFPEl)⁵⁶.

Exemplos documentados da difícil tarefa de gerenciar e tratar resíduos de laboratórios foram enfrentados por instituições conhecidas e com tradição em âmbito nacional, como é o caso da Universidade de Brasília⁵⁷ (UnB), da UFPR⁵⁸ e da UFRGS¹. De acordo com Imbroisi et al.⁵⁷, a ausência de gerenciamento dos resíduos de laboratórios na UnB gerou graves problemas, dentre os quais se pode destacar: resíduos levados para o depósito sem nenhum tipo de identificação gerando acúmulo de materiais incompatíveis próximos uns dos outros; inexistência de normas para coleta, onde materiais de origem biológica eram encontrados junto com os resíduos químicos; participação apenas de parte do total dos geradores (laboratórios de ensino e pesquisa); ausência de tratamento e dificuldade de se efetuar a disposição final dos resíduos. Essa situação apenas começou a ser revertida no início de 2003, quando a UnB acreditou ser possível transformar esta situação dramática em uma oportunidade para tornar a instituição em uma universidade de referência em gestão de resíduos químicos. Para isso, a administração da Universidade tomou a decisão política de assumir o compromisso de gerenciamento e tratamento dos resíduos gerados, com destinação ambientalmente adequada do passivo existente no depósito.

1.4.1 Histórico do Gerenciamento de Resíduos Químicos na UFRGS

A UFRGS vem desenvolvendo atividades concretas no sentido de implantar um Sistema de Gestão Ambiental (SGA). O início da concretização do SGA deu-se através da Portaria nº 3.396 de 13 de dezembro de 2004, que criou uma comissão que iria propor um enunciado de política ambiental, que se consolidou com a seguinte redação aprovada pela comissão, que obteve a aprovação do Reitor⁴⁹:

“A UFRGS, através de sua Administração Centralizada e da Direção de seus Órgãos, se

compromete com a melhoria contínua de seu desempenho ambiental e com a prevenção à poluição, adotando procedimentos e práticas que visem à prevenção de impactos ambientais negativos, em conformidade com os requisitos legais, gerando alternativas que propiciem a sustentabilidade da comunidade universitária e de toda a sociedade, desenvolvendo uma estratégia de mudança cultural por meio de uma política pedagógica ambiental.”

Desde a década de 1980, o Instituto de Química (IQ) tem a preocupação de não descartar na pia qualquer resíduo químico gerado nos laboratórios de ensino e pesquisa. Tal atitude foi uma iniciativa ímpar entre as instituições de ensino superior brasileiras. Apesar da pequena quantidade de resíduos gerada à época, esses apresentavam periculosidade: devido à sua diversidade, e ao fato de muitos destes serem perigosos, tais resíduos, se descartados incorretamente, poderiam causar danos graves ao meio ambiente⁴⁹. Por isso, foi necessário, além de segregar os resíduos, buscar formas de descartá-los corretamente, através de um órgão especializado: o Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos.

Conforme Campani et al.⁴⁹, o CGTRQ foi criado em 2001, como Órgão Auxiliar do IQ da UFRGS, com a finalidade de ser uma entidade de vanguarda, dedicada à produção e divulgação de conhecimentos científicos e tecnológicos na área de gestão de resíduos químicos e de segurança química. Seu princípio é o de desenvolvimento de atividades, através da ação conjunta e transdisciplinar dos quadros técnico-administrativos, docente e discente, a partir de uma estratégia ambiental preventiva e proativa integrada aos processos e serviços, de modo a aumentar a ecoeficiência e reduzir os riscos às pessoas e ao meio ambiente.

A Decisão nº 44 de 2001, aprovada pelo Conselho Universitário, incluiu o CGTRQ, vinculado ao Instituto de Química, no Regimento Geral da Universidade. Em decorrência desta decisão, elaborou-se o Regimento do CGTRQ, no qual atribui-se ao CGTRQ a tarefa e a responsabilidade da normatização e execução do recolhimento, do armazenamento, do tratamento e

do destino final dos resíduos químicos produzidos pelos laboratórios de ensino, pesquisa e extensão do IQ da UFRGS.

A partir de 2004, o CGTRQ passou a ampliar o atendimento a outras Unidades da UFRGS, geradoras de resíduo químico, e atualmente o Centro é referência na Universidade nesta questão. Mais recentemente, os serviços oferecidos pelo CGTRQ foram disponibilizados a instituições públicas e privadas externas com perfil similar ao da UFRGS.

1.4.2 Programa de Gerenciamento de Resíduos (PGR)

A etapa inicial para a adesão de um laboratório ou empresa ao PGR é uma solicitação para convênio com o CGTRQ. Nessa solicitação o gerador de resíduos assume a responsabilidade financeira para viabilizar o apoio técnico da retirada dos resíduos químicos gerados em suas atividades, bem como fazer parte do Sistema de Gerenciamento de Resíduos Químicos, incluindo treinamento dos usuários e plano de coleta periódico.

Uma vez integrante do PGR o gerador receberá uma visita técnica de reconhecimento por parte da Divisão Técnica do CGTRQ. De posse das informações adquiridas na visita técnica, a equipe do CGTRQ inicia a etapa de planejamento e elaboração de medidas para: inventário dos resíduos passivos e ativos; implantação do plano de coleta dos resíduos químicos; treinamentos teórico e prático dos geradores referente aos procedimentos de coleta e classificação dos resíduos químicos.

Ao ser implementado, inicialmente, um PGR deve contemplar dois tipos de resíduos: o ativo (gerado continuamente fruto das atividades rotineiras dentro da unidade geradora), e o passivo, que compreende todo aquele resíduo estocado, via de regra sem identificação, aguardando destinação final (o passivo inclui desde restos reacionais, passando por resíduos sólidos, até frascos de reagentes ainda lacrados incluindo os sem rótulos).

Jardim⁵⁹ observa que o inventário do passivo tem como objetivo identificar qualitativa e quantitativamente a maior quantidade possível dos resíduos químicos já estocados na unidade, independentemente do seu estado

físico, a fim de propor o tratamento adequado e sua destinação final. É comum nos laboratórios de pesquisa (e em menor escala nos laboratórios voltados exclusivamente para o ensino e até em escolas de educação básica), a existência de um estoque (aqui denominado de passivo) indesejável de resíduos químicos sólidos, líquidos ou gasosos não caracterizados. A existência deste tipo de herança é altamente problemática para qualquer programa de gerenciamento, visto que o tratamento e a destinação final deste estoque é quase sempre de difícil solução, não apenas sob o aspecto técnico, mas também sob o aspecto econômico.

Entende-se por ativo todo o resíduo gerado na rotina de trabalho da unidade geradora. O PGR deve ser, na verdade, o gerenciamento deste tipo de resíduo, uma vez que o programa, assim que implementado, não mais admite a existência de passivos ambientais. Se a unidade geradora realiza trabalhos de rotina (como por exemplo, um laboratório de análises bioquímicas), o gerenciamento deste tipo de passivo é bem menos problemático do que o de um laboratório de pesquisa, por exemplo. A partir deste inventário inicial a unidade geradora deverá colocar em prática a chamada hierarquia de atitudes, a fim de não só diminuir a quantidade do ativo, mas também eliminar alguns dos resíduos considerados muito tóxicos⁶⁰.

O plano de coleta dos resíduos químicos consiste na determinação da periodicidade de envio dos mesmos ao CGTRQ. Baseia-se, portanto, na quantidade de resíduos presentes no laboratório (passivos), na velocidade em que novos resíduos (ativos) são gerados e nas suas características, já que resíduos perigosos devem ter seu tempo de armazenamento minimizados, em função dos riscos que apresentam às pessoas envolvidas.

O treinamento teórico e prático é ministrado por um membro da equipe do CGTRQ sendo de caráter obrigatório a todos aqueles que possuam alguma responsabilidade ao longo do ciclo de vida do resíduo no laboratório, ou seja, da geração ao envio para o CGTRQ. O objetivo do treinamento é capacitar o público-alvo a segregar corretamente os resíduos, caracterizá-los de forma adequada, acondicioná-los nas embalagens apropriadas, classificá-los e rotulá-los conforme o regulamento do CGTRQ. Adicionalmente, são informados os

horários de atendimento para a coleta e recebimento dos resíduos químicos e os canais de comunicação do CGTRQ.

A partir do momento em que o resíduo químico é transferido do gerador para o CGTRQ, o mesmo passa por uma série de processos antes da disposição final propriamente dita. Há a descontaminação das embalagens para posterior reciclagem, a desativação de resíduos perigosos, o pré-tratamento dos resíduos (neutralização), a segregação por classes e o controle do armazenamento provisório dos resíduos até a sua saída do CGTRQ.

Os resíduos químicos foram classificados conforme o tipo de tratamento que demandam, atendendo à legislação ambiental vigente e às normas técnicas nacionais e internacionais. A seguir, um resumo de cada classificação⁴⁹:

- 1) SOH (Solvente Orgânico Halogenado)** – é a mistura de solventes orgânicos que contêm algum solvente orgânico halogenado; Ex.: clorofórmio, diclorometano, bromofórmio ou benzeno (que mesmo não sendo halogenado é incluído nesta classe por ser altamente tóxico).
Destino: incineração.
- 2) SOÑH (Solvente Orgânico não Halogenado)** – mistura de solventes orgânicos inflamáveis. Ex.: acetona, álcoois concentrados, hexano, éter etílico etc. Não pode conter solventes halogenados.
Destino: reciclagem
- 3) Aquoso** – resíduo cujo solvente majoritário é a água. Pode conter outros solventes biodegradáveis, com solutos orgânicos ou inorgânicos dissolvidos.
Destino: Estação de Tratamento de Efluentes
- 4) SOPP (Solvente Orgânico Passível de Purificação)** – Solvente orgânico com um ou dois componentes no máximo, com ou sem impurezas (orgânicas ou inorgânicas) dissolvidas.
Destino: Tratamento no CGTRQ
- 5) MPR (Matéria-Prima para Reciclagem)** – consiste em vidro, papel, metal, plástico de embalagens e material de laboratório. Esses não podem estar impregnados com produtos químicos de difícil remoção ou que sejam economicamente inviáveis de descontaminação.
Destino: reciclagem.

6) Sólido (Resíduo Químico Sólido Perigoso) – é todo resíduo no estado sólido, semissólido, pastoso ou de lodo. Materiais sólidos impregnados com produtos químicos tóxicos, provenientes de atividades laboratoriais, de difícil descontaminação ou economicamente inviáveis, conforme avaliação do CGTRQ.

Destino: Aterro de Resíduo Industrial Perigoso (ARIP) ou co-processamento em forno de cimenteira.

7) RñD (Reagente não Desejável) – reagente químico que não é mais útil no laboratório. Reagente químico oxidado ou com validade vencida e passível de recuperação, conforme avaliação do CGTRQ.

Destino: É disponibilizado no CGTRQ (informado no site) para procura pelos usuários.

Além desses, também são recolhidos óleo diesel e óleo mineral para refino e mercúrio metálico para reciclagem.

O fluxograma na Figura 3 ilustra o ciclo de vida dos resíduos no PGR da UFRGS. Nele constam todas as etapas pelas quais passam os resíduos: inicialmente no laboratório gerador, depois no CGTRQ e, finalmente, em empresas externas à UFRGS (terceirizadas para destinação final, contratadas por licitação).

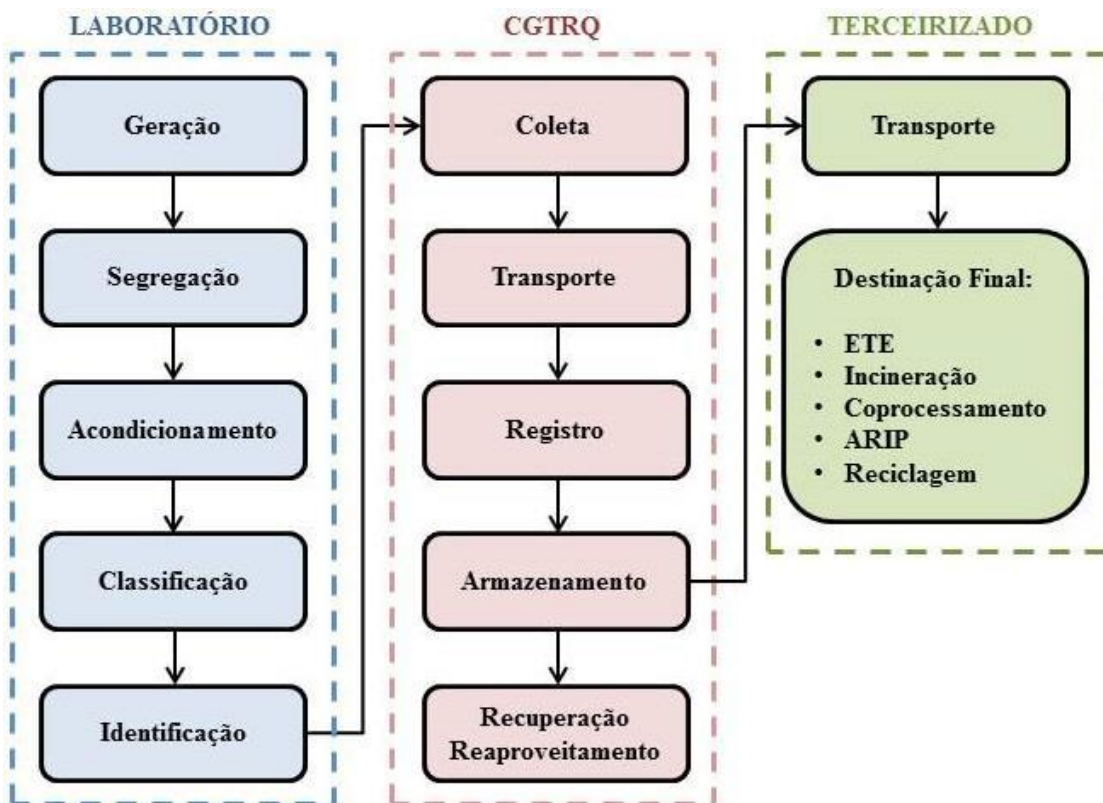


Figura 3 – Ciclo de vida dos resíduos no PGR da UFRGS

A licitação é um procedimento administrativo, prévio à contratação, que visa escolher a proposta mais vantajosa para o serviço público, com base em parâmetros antecipadamente definidos. Atualmente a empresa licitada para prestar o serviço de manuseio, acondicionamento, coleta, transporte, tratamento e disposição final ambientalmente adequada destes resíduos é a Silcon Ambiental LTDA. A UFRGS possui mais de 250 laboratórios que, junto com as empresas conveniadas, produziram entre fevereiro de 2016 e fevereiro de 2017 mais de 60 toneladas de resíduos. As quantidades de resíduo e valores pagos para dar destinação final encontram-se na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 – Quantidades e valores para a destinação final dos resíduos gerados entre 02/2016 e 02/2017

Tipo de Resíduo	Quantidade	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)
Resíduos químicos perigosos no estado sólido para disposição em ARIP	4.000kg	2,87/kg	11.480,00
Resíduos químicos laboratoriais no estado sólido - coprocessamento	8.000kg	2,51/kg	20.080,00
Resíduos químicos laboratoriais no estado líquido compostos de mistura de solventes orgânicos não halogenados - coprocessamento	6.400kg	3,14/kg	20.096,00
Resíduos químicos laboratoriais no estado líquido compostos de mistura de solventes orgânicos contendo halogenados e resíduos sólidos - incineração	3.200kg	3,43/kg	10.976,00
Resíduos químicos laboratoriais líquidos aquosos – Estação de Tratamento de Efluentes	43m ³	965,11/m ³	41.499,73
Valor Total			R\$ 104.131,73

1.5 RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Uma prioridade para solucionar o problema da geração de resíduos, adotada com base na filosofia da química verde, é a reciclagem e a reutilização do material descartado pelo laboratório. Gerbase et al.³⁶ afirmam que há necessidade de um tratamento eficaz ou de uma adequada disposição final de qualquer tipo de resíduo e, sempre que possível, deve existir um empenho na recuperação dos resíduos gerados por vários tipos de processos, objetivando torná-los úteis novamente. Há três principais razões pelas quais os solventes que chegam ao CGTRQ precisam de recuperação por serem inutilizáveis em seu estado atual:

1- Mistura com água. Seja no processo base de uma reação ou em alguma parte da recaptura do solvente, como por exemplo destilação em evaporador rotatório para obtenção do produto da reação, é muito comum que o solvente esteja contaminado com água. A remoção de água é uma questão simples em muitos casos, utilizando secantes como cloreto de cálcio ou sulfato

de magnésio, mas em outros é tão difícil que a restauração de uma pureza utilizável pode revelar-se não econômica.

Deve sempre ter-se em mente que a água removida no decurso da recuperação de solventes provavelmente terá que ser descartada como um efluente. A sua contaminação deve ser levada em consideração na realização do descarte.

2- Mistura com um soluto. Um produto desejado é frequentemente removido por filtração a partir de uma mistura de reação. A função do solvente neste caso é dissolver seletivamente as impurezas (matérias-primas não reagidas e o resultado de reações secundárias indesejadas) em uma fase líquida de baixa viscosidade, enquanto possui uma solubilidade muito baixa para o produto. A possibilidade de escolha do solvente é muitas vezes pequena nesse caso, mas as melhorias significativas na estabilidade química do solvente às vezes podem ser encontradas movendo-se para cima ou para baixo em uma série homóloga sem sacrificar a seletividade do solvente no sistema.

Uma fonte menos sofisticada de contaminação por um soluto ocorre na limpeza de vidrarias e outros materiais do laboratório, onde o poder do solvente para limpeza de qualquer contaminante é primordial, mas onde a miscibilidade da água, de modo que a limpeza e a secagem ocorram em uma única operação, também é uma propriedade importante. A baixa toxicidade é igualmente desejável e a facilidade de recuperação pode ser um fator importante na escolha.

3- Misturas com outros solventes. Um processo de vários estágios, tal como encontrado tipicamente nos laboratórios de pesquisa, indústrias químicas e farmacêuticas finas, pode envolver a adição de reagentes dissolvidos em solventes e outros solventes que são essenciais para o aumento de rendimentos ou mesmo a própria existência da reação desejada. Nenhuma regra geral pode ser estabelecida para a escolha do solvente, mas deve ser considerado os problemas de recuperação do solvente em um estágio em que a modificação do processo ainda é possível.

Provavelmente o produto mais desejável da recuperação do solvente é aquele que pode ser reutilizado no processo em que ele foi utilizado primeiramente ao invés de um novo solvente comprado. Isto não significa

necessariamente que o solvente recuperado satisfaça as mesmas especificações do material virgem. A nova especificação deve satisfazer todos os usuários potenciais, que são, naturalmente, clientes. Para um determinado usuário, algumas especificações são obrigatórias - baixo teor de água para uma empresa que fabrica emulsões aquosas, cuidados com a coloração para um fabricante de esmalte de sapatos, etc.

Portanto, o recuperador de solventes pode não ter que restaurar o solvente com as mesmas especificações que o material virgem. Por outro lado, o solvente usado para recuperação passou por um processo que não foi considerado por aqueles que elaboraram a especificação virgem e sabiam as impurezas que poderiam estar presentes. Será necessário um conjunto de novas especificações para controlar a concentração de contaminantes que serão prejudiciais ao processo específico ao qual o solvente será devolvido.

É na elaboração dessas novas especificações que o recuperador, seja ele internamente ou não, tem um papel vital a desempenhar. As especificações sempre devem ser desafiadas. O custo, e até a praticabilidade, de atender a uma especificação desnecessariamente rigorosa pode ser muito grande. Muitas vezes, a especificação solicitada pelo usuário é elaborada, na ausência de conhecimento real de sua importância para o processo, copiando a especificação virgem do fabricante. Verifica-se que o custo de atingir altas purezas por destilação fracionada aumenta muito acentuadamente em muitos casos à medida que o grau de pureza aumenta. Isso ocorre porque os coeficientes de atividade das impurezas nas misturas tendem a aumentar à medida que suas concentrações se aproximam de zero. Mesmo quando se verifica a partir de uma inspeção inicial que a volatilidade relativa apropriada é confortavelmente alta para uma separação, isso geralmente não é mais verdade se os níveis de impurezas abaixo digamos de 0,5%, são exigidos⁶¹.

Não só o trabalho para uma especificação desnecessariamente alta aumenta os custos, mas também a capacidade de uma determinada coluna de fracionamento pode ser reduzida várias vezes na tentativa de obter uma pureza maior do que o planejado para quando foi projetada.

Ao fazer um caso sobre questões de especificação, o recuperador de solventes precisa ser capaz de prever, possivelmente antes que as amostras estejam disponíveis para teste, o custo de recuperação de um solvente para qualquer padrão requerido, já que é somente assim que a verdadeira economia de, por exemplo, reduzir o teor de água pode ser calculada para todo o circuito de produção e recuperação. Isso agora é possível na maioria dos casos. As propriedades da maioria das misturas binárias de solventes são conhecidas ou podem ser estimadas com precisão razoável. Misturas mais complexas muitas vezes se resolvem em binárias nas áreas cruciais e, para muitos sistemas ternários, a informação está na literatura. Por conseguinte, é possível que o recuperador de solventes participe do processo de tomada de decisão em vez de ser apresentado com uma mistura de solventes que é impossível de recuperar, mas que não pode ser alterada.

É uma questão de fato que há poucos solventes com propriedades tão únicas que não podem ser substituídas em um estágio inicial de um processo de desenvolvimento de produto. Também é verdade que as propriedades que o recuperador depende para fazer separações não são aquelas que o usuário do solvente precisa para o seu produto. A cooperação nesta fase inicial é importante se o custo para os esforços do laboratório para reduzir a poluição de solvente no meio ambiente deseja ser minimizado.

1.5.1 Processo de destilação⁶²

O processo de separação mais amplamente utilizado na indústria química é a destilação, operação na qual um líquido é aquecido à ebulição em aparelhagem adequada, seus vapores são condensados e recolhidos. O agente de separação deste método é o calor. Este método de separação está baseado nas diferenças dos pontos de ebulição de cada componente da mistura, ou seja, a facilidade maior ou menor de cada componente de se tornar vapor.

Um líquido puro entra em ebulição quando sua pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica. Uma solução ideal entra em ebulição quando a soma das pressões de vapor parciais de todos os componentes atinge a pressão externa.

De acordo com a Lei de Raoult (Equação 1) a pressão de vapor parcial (P_i) de um componente i em uma mistura homogênea (solução ideal) é igual à sua pressão de vapor quando puro ($(P_i)_{puro}$) multiplicada por sua fração molar (x_i) na mistura:

$$P_i = (P_i)_{puro} x_i$$

Equação 1

Em uma mistura de compostos miscíveis entre si, a pressão de vapor total é, então, intermediária entre as pressões de vapor dos componentes puros, por isso a temperatura de ebulição da mistura é intermediária entre seus pontos de ebulição.

$$P_{total} = P_1 x_1 + P_2 x_2$$

Equação 2

O ponto de ebulição da mistura é a temperatura onde a soma das pressões parciais dos componentes se iguala à pressão atmosférica. Os dados de equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária a uma certa pressão global, como 1 atmosfera, mostrando fração molar de vapor e concentrações de líquido ao ferver a várias temperaturas podem ser mostrados como um gráfico bidimensional chamado diagrama de ponto de ebulição (Ver Figura 4).

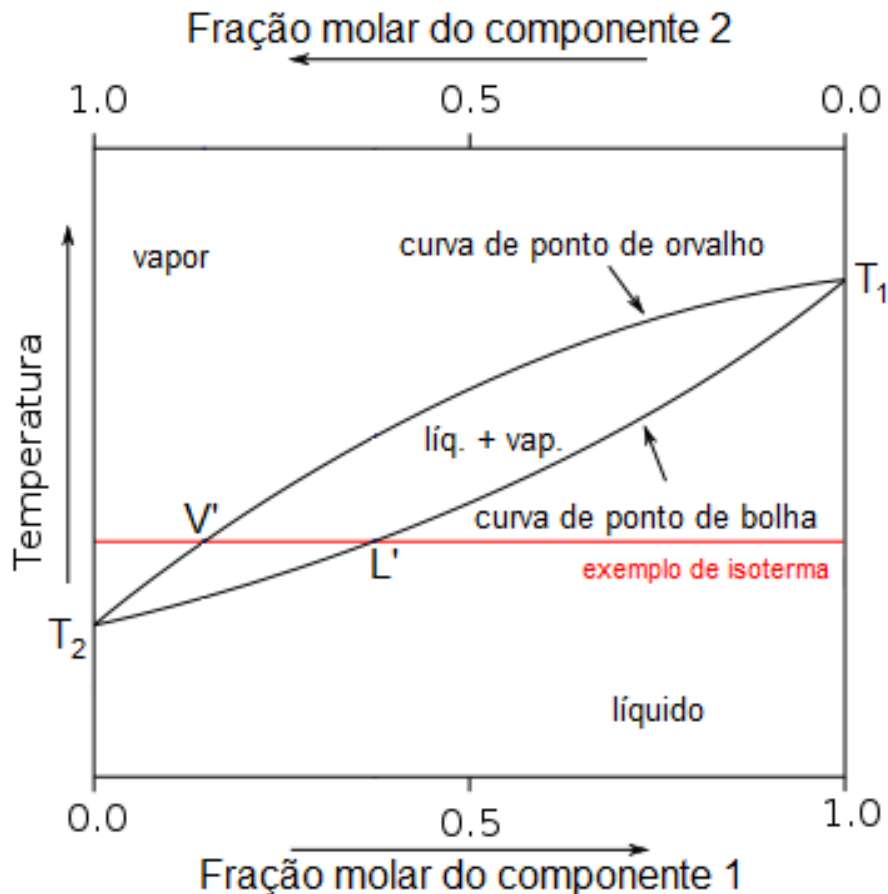


Figura 4 – Diagrama de ponto de ebulição de um sistema binário

A qualquer temperatura em que ambas as fases estejam presentes, o vapor com uma certa fração molar está em equilíbrio com o líquido com uma certa fração molar, que geralmente diferem entre si. Estas frações molares do líquido e do vapor são representadas por dois pontos na mesma linha isotérmica horizontal (T constante) indicadas no gráfico respectivamente por L' e V' . Quando toda extensão de temperaturas por fração molar líquido-vapor é plotada, duas linhas são resultantes. A inferior representa a fração molar do líquido em ebulição a várias temperaturas, chamado de curva do ponto de bolha enquanto a superior é chamada de curva de ponto de orvalho. Essas duas curvas necessariamente se encontram onde a mistura se torna um componente puro, ou seja, onde $x_1 = 0$ (e $x_2 = 1$, componente puro 2) ou $x_1 = 1$ (e $x_2 = 0$, componente puro 1). As temperaturas nesses dois pontos correspondem aos pontos de ebulição de cada um dos dois componentes puros, respectivamente T_1 e T_2 .

Os sucessivos aumentos de temperatura dão origem novas duas fases em equilíbrio $L''V''$, mas em diferentes composições em relação a $L'V'$. Cada novo

estágio em que estas fases estabelecem equilíbrio termodinâmico entre si é denominado como um “prato teórico” e a separação de misturas voláteis por destilação está diretamente relacionada à quantidade de pratos teóricos existentes em uma coluna de fracionamento. Qualquer dispositivo físico que forneça um bom contato entre as fases líquido-vapor presentes em uma coluna de fracionamento constitui um prato teórico.

A destilação é amplamente usada para separar as misturas líquidas em componentes mais ou menos puros. Em virtude da destilação envolver a vaporização e a condensação das fases, são necessárias grandes quantidades de energia. Uma grande vantagem da destilação está em que não se precisa adicionar nenhuma substância para efetivar a separação, enquanto que muitos outros processos de separação requerem a adição de outro componente que deverá ser removido, numa etapa posterior ao processo separativo.

1.5.2 Misturas Não Ideais

Sistemas reais raramente seguem a Lei de Raoult⁶³. Se os componentes não são similares, o comportamento não ideal ocorre e desvios da Lei de Raoult podem ser observados. Desvios positivos ocorrem quando as forças de atração entre as moléculas dos componentes são mais fracas do que entre moléculas idênticas – a pressão de vapor da solução é maior do que a esperada. Desvios negativos ocorrem quando as forças de atração entre as moléculas dos componentes são mais fortes do que entre moléculas idênticas – ocorre um decréscimo da pressão de vapor da mistura em relação ao esperado⁶².

Misturas azeotrópicas são sistemas que se comportam como líquidos puros, ou seja, apresentam ponto de ebulição constante onde a composição do líquido e do vapor em equilíbrio com tal líquido é a mesma. O ponto de ebulição pode estar abaixo (azeótropo de mínimo) ou acima (azeótropo de máximo) do ponto de ebulição dos componentes puros, como observado na Figura 5, onde T_1 e T_2 indicam as temperaturas de ebulição dos componentes puros 1 e 2 enquanto que T_{az} indica a temperatura de ebulição do azeótropo. Os componentes dessas misturas não podem ser separados por destilação porque o vapor e o líquido em equilíbrio apresentam a mesma composição.

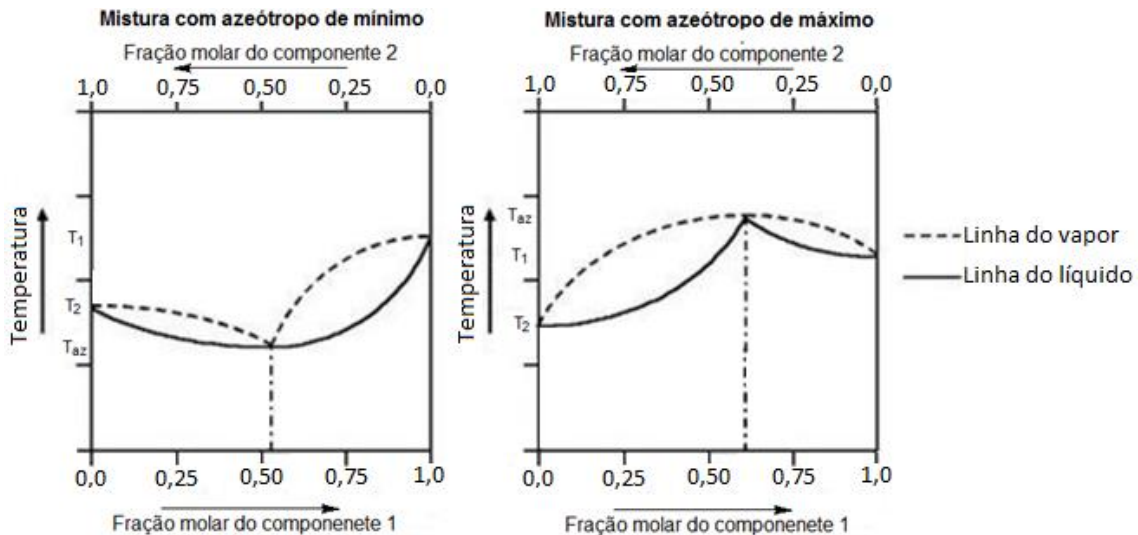


Figura 5 – Diagrama de ponto de ebulição de um sistema binário contendo azeótropo

Misturas de componentes cujos pontos de ebulição diferem mais que aproximadamente 30°C geralmente não exibem azeotropismo, mesmo se um grande desvio da lei de Raoult estiver presente⁶⁴.

Um dos grandes desafios ao trabalhar-se com misturas reais é a criação de metodologias para evitar a formação de azeótropo. Um exemplo dos métodos para tal é a adição de uma terceira substância, que forme uma mistura azeotrópica com a impureza, permitindo a obtenção da substância de interesse pura⁶⁵. Um outro método ainda seria a utilização da variação da pressão, já que há estudos que mostram a influência da pressão sobre a proporção dos componentes no azeótropo⁶⁶.

1.5.3 Destilador *Spinning Band*

A eficiência de uma destilação fracionada é medida pelo grau de enriquecimento de um composto enquanto está sendo separado de outros dentro da coluna de fracionamento. Esta separação é invariavelmente alcançada através do contato íntimo entre os vapores que se elevam do frasco de destilação e o líquido ou o refluxo que desce dentro da coluna. À medida que este contato líquido/vapor ocorre, o resultado é que apenas o material mais volátil prossegue para cima em direção ao receptor, enquanto o material menos volátil volta para baixo como um líquido para o frasco de destilação. Assim, a eficiência do

processo de separação depende da frequência e grau de contato entre o vapor ascendente e o líquido descendente. Quanto mais íntimo e frequente este contato for, mais o fracionamento se tornará eficiente.

Como meio de separação, um grande número de tipos de colunas empacotadas foram empregados com vários tipos de enchimentos estacionários situados na coluna de modo a propiciar um contato efetivo líquido/vapor. Esses enchimentos incluem grânulos de vidro, pedaços de cerâmica, telas de metais, discos cônicos e vários diferentes materiais de diferentes formatos, todos bem ajustados entre as paredes da coluna. Embora essas colunas de destilação compactas possam fornecer um alto grau de fracionamento elas apresentam uma série de deficiências. Uma delas é que a operação efetiva está condicionada a um bom empacotamento, e que os enchimentos muitas vezes se desorganizam durante as destilações. Às vezes, a quantidade de materiais de enchimento é tão grande que a retenção inerente a esses tipos de que inviabiliza o fracionamento de pequenas quantidades de líquidos⁶⁷.

Além das colunas de destilação com empacotamento estacionário, foram propostas várias colunas de separação com partes mecanicamente móveis. Esses tipos de colunas geralmente têm algum tipo de banda, cone, escova ou limpador giratórios no centro da coluna para aumentar a mistura e o contato do líquido caindo com o vapor em ascensão. Em geral, esses tipos de colunas têm sido extremamente bem-sucedidos para proporcionar uma boa dispersão geral de líquido/vapor (isto é, alta eficiência), muito baixa retenção na coluna e alto número de pratos teóricos para um determinado comprimento de coluna.

Um tipo específico de aparelho de destilação que apresenta uma banda que gira na maior parte do comprimento da coluna é chamado de “coluna *spinning-band*”. Geralmente, as bandas incorporadas neste tipo de colunas de destilação são uma tira com uma forma enrolada em espiral, e são apenas largas o suficiente para raspar levemente as paredes circundantes da coluna quando elas são giradas. A forma espiral, que dá à aparência de um helicóide alongado, produz um impulso axial à medida que a banda é centrifugada a altas rotações. Assim, quando girados a altas velocidades e na direção correta, o *spinning-band* forçam o refluxo para baixo ao longo das paredes da coluna de maneira rápida e uniforme. Esta última característica é especialmente útil para evitar que esses

tipos de colunas de fracionamento sejam inundados quando operados com altas taxas de evaporação.

Muitos esforços em relação às colunas de banda giratória se concentram em melhorias na própria banda giratória. Conforme mencionado anteriormente, a eficiência depende do contato líquido/vapor dentro da coluna. Para este fim, a maioria dos avanços tecnológicos nesses tipos de colunas provêm de melhorias na banda que facilitam a mistura do líquido e do vapor dentro da coluna.

O destilador *spinning-band* foi utilizado pela primeira vez para aumentar a eficiência de um processo de destilação fracionada no final dos anos de 1930. Lesesne e Lochte⁶⁸, em um teste de eficiência na destilação de uma mistura de metanol e água, chegaram a demonstrar que uma coluna de 37,5cm possuiria 4 pratos teóricos, enquanto que uma coluna com uma banda metálica rotacionando a 1000rpm pode chegar a 15 pratos teóricos, podendo variar conforme a força do refluxo. Ao longo do tempo, o método *spinning-band* foi aprimorado e seu potencial para a destilação na indústria química pôde ser verificado.

Em busca de uma coluna de destilação que poderia combinar eficiência razoável com a possibilidade de utilizar pressões baixas sob condições de vácuo, Birch et al⁶⁹, conduziu uma análise completa da coluna *spinning-band*. Seus resultados foram publicados em fevereiro de 1947, no *Journal of the Society of Chemical Industry*, um artigo detalhado no qual descreve a coluna *spinning-band* para uso em um processo de fracionamento de alto vácuo.

Ao dar uma visão operacional do desempenho da banda, seu experimento ajudou a estabelecer o significado do *spinning-band* como uma ferramenta de fracionamento viável. Embora Birch et al tenham torcido a banda em uma espiral ao longo de sua linha central para produzir uma rotação mais suave dentro da coluna, foram surpreendidos ao descobrir que a banda também empurrava o refluxo uniformemente na parede da coluna. Isso foi importante, pois resultou em uma evaporação uniforme na superfície do balão. Por fim, Birch, reconheceu a capacidade da banda de auxiliar no fluxo axial de material ao longo do interior da coluna à medida que a banda era rodada a altas velocidades⁶⁹.

Nerheim⁷⁰ descreve em sua patente de 1963 um dispositivo de fracionamento que utiliza um único tipo de banda de rotação. Ao contrário das bandas de rotação metálicas tradicionais que são relativamente finas, a banda

de Nerheim tem uma área de seção transversal relativamente grande em relação à área de fluxo da coluna. Além disso, sua banda é construída de uma substância não metálica, como o Teflon. Uma vantagem da banda de Nerheim é que o núcleo da banda de fiação maior deixa menos espaço lateral para que os vapores ascendentes viajem para entrar em contato com o refluxo descendo ao longo das paredes da coluna. Além disso, uma vez que a banda de Nerheim tem muitos pontos de contato com as paredes das colunas, sua banda é mais estável em rotação do que bandas finas com menos pontos de contato. A eficiência no processo de fracionamento é aumentada, pois este último atributo é acoplado ao fato de que a construção da banda de Teflon resulta em menos fricção ao ser girada.

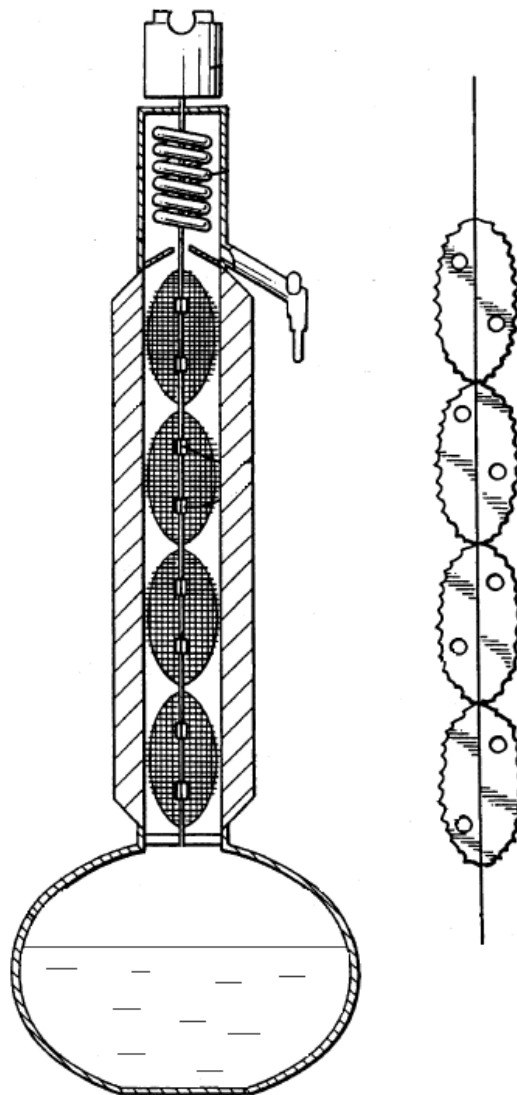


Figura 6 – Concepção do destilador spinning band por Nerheim (a esquerda), com a banda de teflon em formato helicoidal exemplificada à direita.

O Laboratório de Purificação de Solventes localizado no CGTRQ é um dos poucos laboratórios que possui um equipamento de destilação *spinning-band* de grande escala no Estado do Rio Grande do Sul comportando 7L de resíduo por batelada. Este equipamento possui uma banda em forma de hélice de Teflon e possui um sistema semi-automatizado de funcionamento permitindo um controle maior da destilação. Para purificação de grandes volumes de solventes este destilador é preferencialmente utilizado, salvo exceções de materiais como acetona que podem atacar as borrachas do equipamento.

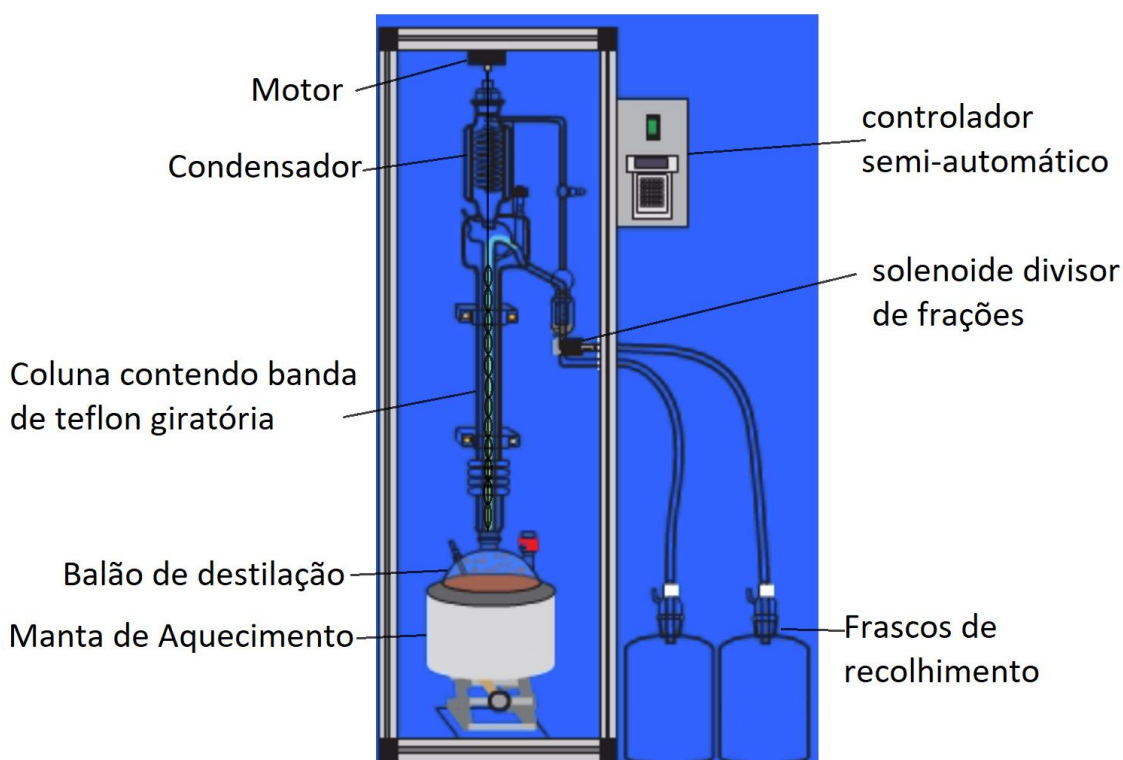


Figura 7 – Descrição do destilador *Spinning band* localizado no Laboratório de Purificação de Solventes no CGTRQ



Figura 8 – Foto do Destilador *Spinning band* localizado no Laboratório de Purificação de Solventes no CGTRQ

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é desenvolver métodos de separação, tratamento e recuperação de solventes orgânicos visando à otimização de metodologias de purificação, inicialmente em pequena escala, por vezes criando modelos, e logo a seguir trabalhar em grande escala em amostras do CGTRQ da UFRGS.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar levantamento de dados para identificar os principais geradores registrados nos bancos de dados de resíduos enviados para descarte no CGTRQ dos últimos anos.
- Trabalhar com resíduos oriundos da pesquisa, das aulas da graduação e das empresas conveniadas ao CGTRQ para obter dados dos três locais de atuação da Universidade.
- Desenvolver métodos de recuperação em pequena escala e aplicar em grande escala com a utilização do destilador semiautomático *spinning-band*.
- Desenvolver métodos cromatográficos para as análises dos solventes de trabalho.
- Retornar o solvente recuperado para os laboratórios de origem.
- Realização de uma análise preliminar de custos das recuperações dos solventes realizadas bem como utilizar estes dados para discutir a viabilidade econômica dos mesmo para implementação no CGTRQ ou posterior otimização.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. METODOLOGIA

Os químicos deviam ser capazes de separar toda e qualquer mistura encontrada no CGTRQ, porém este não seria um trabalho viável, na medida em que a reciclagem dos solventes pode ocasionar um gasto de energia muito maior do que o requerido para a incineração, podendo ser o valor do produto recuperado muito maior do que o produto comercial, além de não se ter nenhuma vantagem ambiental, que poderia até compensar um custo maior do solvente reciclado. Desta forma deu-se enfoque ao trabalho principalmente em laboratórios que produzem grandes quantidades de misturas pouco complexas, de dois a três solventes.

Para encontrar tais laboratórios e solventes foi realizado um levantamento nos dados de resíduos enviados para descarte no CGTRQ dos últimos anos a fim de detectar quem eram os maiores geradores de resíduos e novos alvos de possível reciclagem de solventes.

A quantidade de resíduos recebidos pelo CGTRQ desde a sua inauguração é crescente ao longo dos anos. Esse comportamento indica não só o aumento na geração de resíduos químicos, mas também uma maior adesão de laboratórios ao Programa de Gerenciamento de Resíduos e a conscientização e mudança comportamental dos professores, técnicos e alunos com a destinação ambientalmente correta de seus resíduos. A Figura 9 mostra a evolução na quantidade de resíduos recebidos pelo CGTRQ, onde o aumento observado é, aproximadamente, da ordem de: 1300% entre 2002 e 2015; 280% entre 2006 e 2015; 50% entre 2011 e 2015; e 12% entre 2014 e 2015.

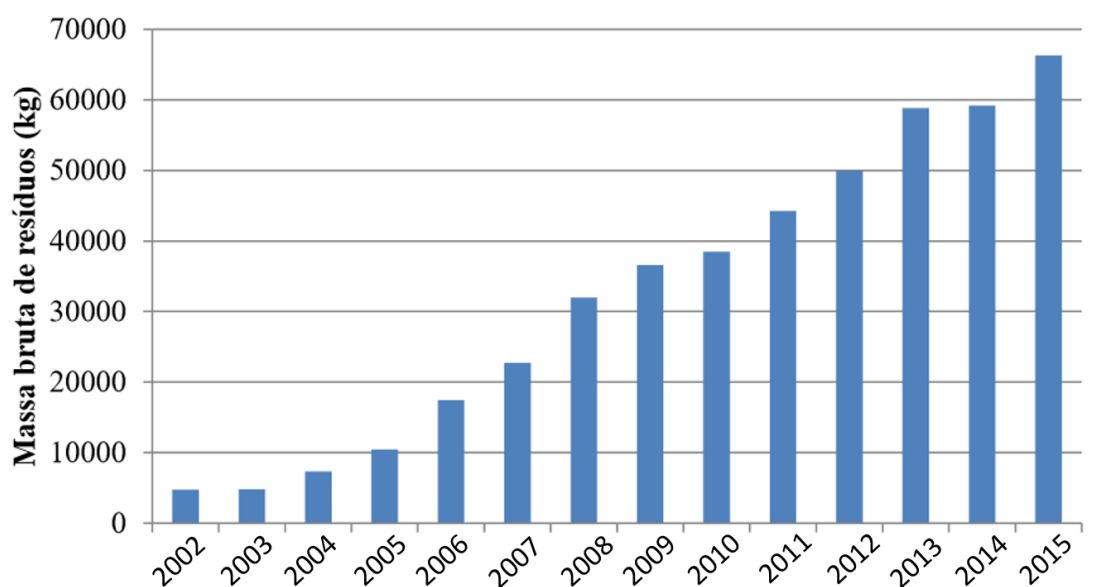


Figura 9 - Quantidade de resíduos recebidos pelo CGTRQ por ano.

Destacam-se, pela quantidade de resíduos enviados ao CGTRQ, as empresas e instituições externas à UFRGS e as seguintes unidades acadêmicas: Instituto de Química (IQ); Escola de Engenharia (EE), Faculdade de Veterinária (FAVET), Instituto de Biociências (IBIO); Instituto de Geociências (IGEIO); Faculdade de Farmácia (FACFAR); e Faculdade de Agronomia (FA). (Figura 10).

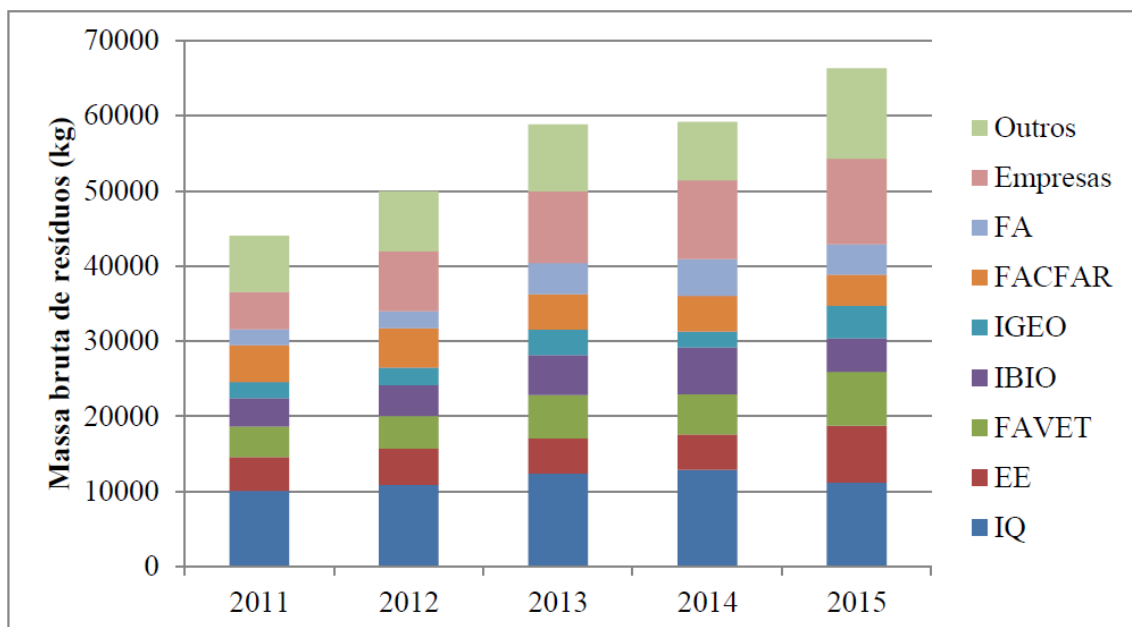


Figura 10 – Quantidade de resíduos recebidos pelo CGTRQ por unidade geradora.

No ano de 2015 os maiores geradores foram o IQ e as empresas externas à UFRGS, seguidos pela EE e a FAVET. O percentual de contribuição de cada unidade geradora para o total de resíduos recebidos pelo CGTRQ está expresso na Figura 11.

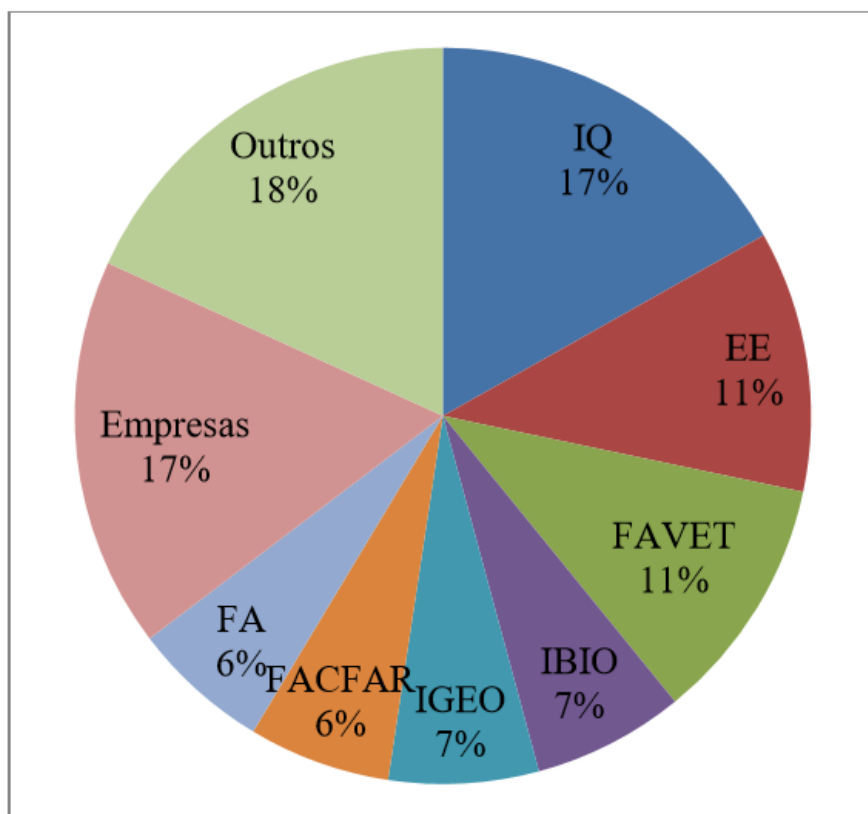


Figura 11 – Quantidade de resíduos enviados ao CGTRQ em 2015 por unidade geradora.

É conveniente mensurar a quantidade de resíduo em relação à classificação adotada pelo CGTRQ, como demonstrado na Figura 12, isto permite observar que a massa bruta de resíduos aquosos é expressivamente maior que a dos demais tipos de resíduos enquanto que os solventes orgânicos, nos quais este trabalho se foca, correspondem a 14% da massa. Apesar disso, em 2015, o custo para destinação final dos resíduos de solventes orgânicos foi de R\$ 47.868,00 enquanto que para os aquosos foi de R\$ 26.006,00, valores que já justificam esta dissertação buscando recuperar estes resíduos.

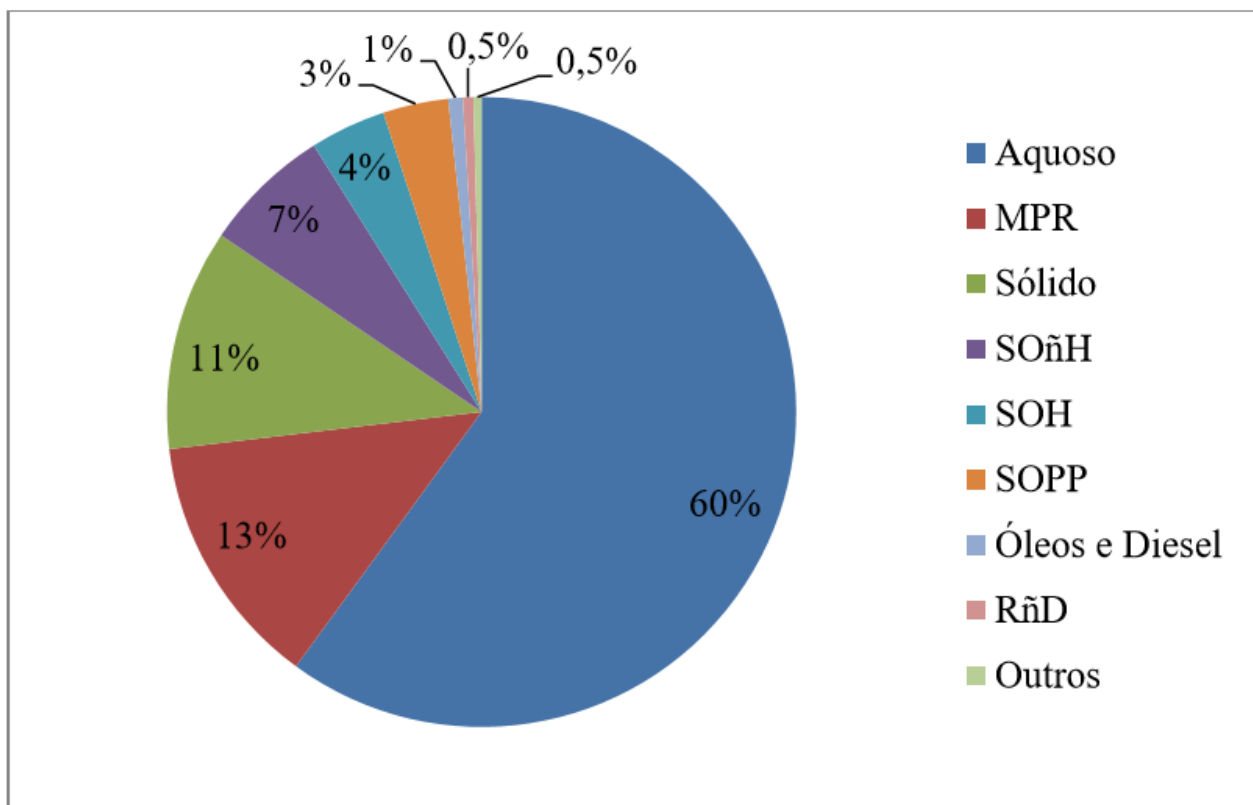


Figura 12 – Quantidade de resíduos recebidos pelo CGTRQ em 2015 por classe.

O trabalho de recuperação pode ser difícil, porém este pode ser simplificado se houver uma conscientização do gerador de resíduo sobre a possibilidade de recuperação e reaproveitamento do mesmo que anteriormente seria incinerado ou coprocessado possibilitando desta forma sua reutilização para novas reações ou processos. Assim, dentro da base de dados do CGTRQ foram escolhidos laboratórios que possuíssem grande volume de resíduos com pouca variação de contaminantes, bem como que possuíssem, de preferência, um envio regular de resíduos para o Centro.

Visitas foram realizadas aos laboratórios escolhidos e conversou-se com os responsáveis legais para informar sobre o trabalho de recuperação de solventes, foi enfatizada a necessidade de coleta seletiva já existente no IQ e foi feita solicitação de alguma mistura específica de solventes, como a de hexano e acetato de etila, por exemplo, para o trabalho de recuperação de solventes. Os laboratórios que aceitaram contribuir com o trabalho receberam recipientes

apropriados para coleta do resíduo específico e após análises e, se possível, recuperação receberiam de volta o solvente purificado para utilização em seus trabalhos, o que pode ser muito compensador, visto que evita novas compras de solvente, além da diminuição da necessidade de pagamento do descarte externo do resíduo.

A metodologia geral em laboratório envolveu estudos de microdestilação. A amostra de trabalho que chegava do CGTRQ primeiramente foi destilada em pequena escala, para se verificar se é possível que contaminantes, tanto mais leves quanto mais pesados do que o solvente de trabalho, pudessem ser separados do produto desejado. Isto também serviu para que se tivesse uma noção da eficiência do processo de recuperação, visto que a presença de outros solventes afeta na temperatura de destilação, e poderia exigir mais trabalho de otimização em pequena escala, antes de se passar à escala maior.

A seguir é feita a caracterização do produto de destilação por métodos de cromatografia gasosa e, quando puras, análises de Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). No caso do produto não estar puro, foi analisado a necessidade de um pré-tratamento da amostra inicial como usar secante antes de destilar, por exemplo, ou inclusive modificações no método de destilação reduzindo a pressão.

Ainda no caso do produto destilado apresentar alta pureza, pode ser realizado uma otimização no processo de destilação. A otimização de um experimento é um procedimento no qual as alterações propositais são feitas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, de modo que se possa avaliar as possíveis alterações sofridas pelas variáveis respostas, como também as razões de suas alterações. Segundo Vasconcelos⁷¹, a otimização de processos de separação normalmente é feita variando-se uma variável de cada vez para assim ter-se conhecimento dos fatores importantes para a purificação do solvente.

Em uma segunda etapa passou-se à grande escala, realizando os processos de destilação em destilador que permita um maior volume de trabalho ou em destilador tipo *spinning-band* semi automatizado com capacidade de 5 a

7 Litros de solvente por destilação e com base nestes dados serão discutidos neste trabalho parâmetros como relação custo-benefício, gasto de energia e percentual de solvente recuperado.

3.2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os resíduos utilizados neste trabalho foram todos obtidos diretamente no Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos da UFRGS, passando por todo o sistema de coleta nos laboratórios de origem, sendo registrados no banco de dados do Centro, armazenados e repassados ao laboratório de recuperação de solventes, com exceção dos resíduos provenientes de laboratórios de graduação que foram recolhidos pessoalmente diretamente do laboratório de origem. Os demais reagentes utilizados foram obtidos comercialmente.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C) foram obtidos com os aparelhos Bruker Fourier 300, com frequências de 300 MHz para ^1H e 75 MHz para ^{13}C , ou Bruker Ascend 400, com frequências de 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C , utilizando como solvente CDCl_3 , à temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm), tendo como referência o sinal do tetrametilsilano (TMS) para RMN ^1H quando o solvente for CDCl_3 . Nos espectros de RMN ^{13}C , o padrão interno foi o CDCl_3 . As constantes de acoplamento (J) foram medidas em Hertz (Hz) e a multiplicidade dos sinais dos hidrogênios nos espectros foi indicada da seguinte forma: s (singleto), sl (sinal largo), d (dubleto), t (tripleto), q (quadrupleto), dd (dubleto de dubleto) e m (multiplete).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no aparelho Shimadzu IRPrestige-21, prensando o líquido entre duas placas de NaCl de alta pureza. Os números de onda de absorção foram expressas nas faixas de 4000 a 500 cm^{-1} .

Os cromatogramas foram obtidos utilizando um cromatógrafo gasoso GC-2010 Plus da Shimadzu que possui detector de ionização de chama. As

análises foram realizadas utilizando uma coluna RTX®-5 (mais apolar, Crossbond® 5% diphenyl / 95% dimethyl polisiloxane 30m x 0,25mm x 0,25µm) e/ou a coluna RTX®-Wax (polar, Crossbond® Carbowax® polyethylene glycol 30m x 0,25mm x 0,25µm).

Os espectros e cromatogramas podem ser observados no Anexo deste trabalho.

As análises de custo foram realizadas com base no consumo de energia dos equipamentos pertencentes no laboratório utilizados no processo de recuperação dos solventes, cuja listagem junto com suas potências está descrita a seguir:

- Destilador *Spinning-Band*: Solvent Recycler 9600 Spinning Band marca B/R Instrument Corp. com controlador M690: 3300 watts
- Manta de aquecimento do destilador *spinning-band*: 1300 watts
- Geladeira Electrolux H160 para resfriamento do líquido circulador do sistema *spinning-band*: 49,7 kwh/mês
- Bomba KSB Hydrobloc P500 para circular o líquido refrigerador no sistema *spinning-band*: 616 watts
- Nobreak do cromatógrafo gasoso: New Blue G3 2110 BC – Logmaster: 10kw; fator de potência: 0,99
- Cromatógrafo gasoso GC 2010 Plus da Shimadzu: 2600 Watts + 150 Watts para o injetor.
- Placa de aquecimento e agitação Corning PC-420 Laboratory Stirrer/Hot Plate: 698 watts

O valor do kWh utilizado para o cálculo de custo foi de R\$ 0,5833, valor de 1kWh no mês de agosto de 2017 pela Companhia Estadual de Energia Elétrica – CEEE – Rio Grande do Sul. Os valores referentes a compra de novos solventes são os valores utilizados no Sistema de Controle e de Armazenamento de Produtos Químicos do Almoxarifado do IQ – UFRGS, valores obtidos através de consulta via internet nos sites das empresas fornecedoras.

O custo por análise do cromatógrafo gasoso foi calculado com base nos dados recolhidos durante este trabalho anotando os níveis de pressão dos

cilindros de H₂, N₂, e ar comprimido utilizados no equipamento relacionando com o custo de compra de um cilindro novo. Estima-se que com um cilindro contendo 7m³ de H₂, que custa R\$ 630,00, seja possível realizar 500 análises, um cilindro contendo 10m³ de N₂, que custa R\$ 920,00, seja possível realizar 2140 análises e um cilindro de 10m³ de ar comprimido, que custa R\$ 890,00, seja possível realizar 500 análises. Com base nestes valores, chegou-se ao custo de R\$ 3,47 por análise referente aos gases. Adicionando o gasto de energia do cromatógrafo, injetor e nobreak do sistema, chega-se ao valor de R\$ 5,21 por análise no cromatógrafo gasoso.

3.3. RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS DE PLANTAS - MISTURA DE ACETATO DE ETILA E ÁGUA

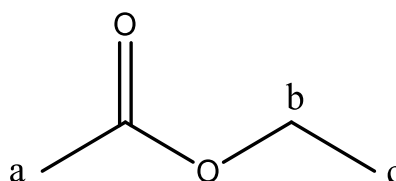
3.3.1. Pequena escala

Uma amostra de 26,7345g (35mL) do resíduo de Acetato de Etila foi percolada três vezes por uma coluna contendo 20g de CaCl₂ granulado. Após o processo de secagem, o líquido foi colocado em um balão junto com pedras de ebulição e um agitador magnético para ser destilado utilizando uma coluna de Vigreux de 20cm de altura. A duração da destilação foi de uma hora sendo recolhidas duas frações, a primeira contendo 1,8568g que destilou de 64°C até 72°C e a segunda fração contendo 21,1020g de solvente que destilou entre 72°C até quase secar o balão de destilação em 77°C. Via análise de IV, a primeira fração corresponde à cabeça da destilação e contém o azeótropo acetato de etila-água, enquanto a segunda fração contém o solvente puro. Líquido incolor, 67% de rendimento total.

3.3.2. Grande escala

Uma bombona contendo 4,43kg (4,92L) de resíduo de acetato de etila e água foi vertida para um balão de 7L contendo um agitador magnético e foi adicionado 232,79g de CaCl₂ do tipo pó fino, deixando sob agitação *overnight* (19h). A seguir o líquido foi filtrado por filtração simples resultando na redução para 3,99kg de resíduo o qual foi destilado utilizando o destilador semiautomático *spinning-band* utilizando o método de destilação criado especificamente para o

Acetato de Etila. A destilação durou duas horas e quarenta minutos sendo recolhidas duas frações: a primeira iniciou o recolhimento em 69,9°C e encerrou em 74,9°C resultando em 0,01kg e a segunda fração foi recolhida entre 75,0°C e 77,1°C resultando em uma massa de 3,595kg de Acetato de Etila puro. Líquido incolor, 81% de rendimento total. Custo de recuperação: R\$ 12,46



RMN ¹H (CDCl₃) δ: 4,12(2H_b, q); 2,05 (3H_a, s); 1,26(3H_c, t);

IV (NaCl): 2985cm⁻¹ (estiramento C-H); 1742cm⁻¹ (estiramento C=O); 1240cm⁻¹ e 1047cm⁻¹ (estiramentos C-O)

3.4. XILOL COM ETANOL, ÁGUA E PARAFINA

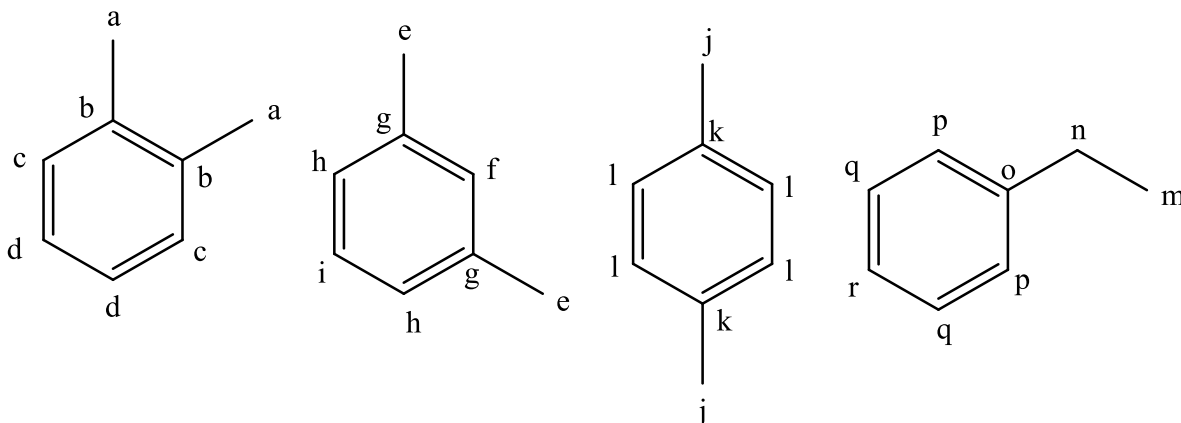
3.4.1. Pequena escala

Uma amostra de 43,1245g (50mL) de resíduo de xilol foi colocada em um balão junto de pedras de ebulição e um agitador magnético, e foi realizada uma destilação utilizando uma coluna de Vigreux de 20cm de altura. A destilação durou cerca de uma hora e meia e foram recolhidas 2 frações: a primeira destilou de 75°C até 100°C, sendo recolhidos 10,8452g de destilado, e a segunda destilou entre 130°C e 136°C, sendo recolhida uma fração com massa de 30,3925g de solvente. Via cromatografia gasosa foi possível verificar que a primeira fração possui etanol contaminado com xilol e que a segunda fração contém apenas xilol (mistura de xilenos e etilbenzeno). O resíduo não destilado, que permanece no balão de destilação, endurece quando a temperatura diminui, certamente devido à parafina. Líquido incolor, 70% de rendimento total.

3.4.2. Grande escala

Verteu-se 3,72kg (4,3L) de resíduo de xilol dentro do balão de destilação do aparelho tipo *spinning band* onde o resíduo foi destilado utilizando o método específico criado para o xilol. A destilação durou cinco horas e meia e foram recolhidas 3 frações: A primeira fração com 0,850kg destilou entre 76°C e 78°C, a segunda fração com 0,035kg foi recolhida entre 78°C e 130,9°C e a terceira

fração foi recolhida entre 131°C até encerrar a destilação em 140°C, com massa de 2,740kg de solvente. Análises de cromatografia gasosa, RMN ¹H e RMN ¹³C foram realizadas, observando-se, nas frações 1 e 2, etanol contaminado com xilol e na terceira fração foi detectado apenas a mistura correspondente ao xilol. Líquido incolor, 74% em massa de xilol recuperado, com proporção de 31% de o-xileno, 36% de m-xileno, 15% de p-xileno e 19% de etilbenzeno. Custo de recuperação: R\$23,50



RMN ¹H (CDCl₃) δ : 7,4 – 7,0 (2H_c + 2H_d + 1H_f + 2H_h + 1H_i + 4H_l + 2H_p + 2H_q + 1H_r, m); 2,73 (2H_n, q $J=7,6$ Hz); 2,39 (6H_e, s); 2,38 (6H_j, s); 2,34 (6H_a, s); 1,32 (3H_m, t $J=7,6$ Hz)

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 144,3 (1C_o); 137,86 (2C_g); 136,57 (2C_b); 134,75 (2C_k); 130,0 (1C_f); 129,7 (2C_c); 129,03 (4C_l); 128,42 (2C_q); 128,27 (1C_i); 127,96 (2C_p); 126,16 (2C_h); 125,92 (2C_d); 125,71 (1C_r); 29,02 (1C_n); 21,43 (2C_e); 21,04 (2C_j); 19,81 (2C_a); 15,73 (1C_m)

3.5. RESÍDUOS PROVENIENTES DE EMPRESAS

3.5.1. Hexano

3.5.1.1. Pequena escala

Uma amostra de 22,4g (35mL) de resíduo de hexano foi colocada em um balão junto de pedras de ebulição e um agitador magnético e foi realizada uma destilação utilizando uma coluna de Vigreux de 20cm de altura. A destilação durou 45 minutos e foram recolhidas 4 frações: a primeira destilou de 50°C até 64°C, sendo recolhidos 3,6728g de destilado, a segunda destilou entre 64°C e 66°C, sendo recolhidos 10,4620g de destilado. A fração 3, apenas contém solvente destilado em 66°C e possui massa de 4,3967g. A última fração, de

massa 1,1080g, inicia com a destilação em 66°C até haver decréscimo da temperatura da destilação indicando o fim do processo. Via cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho foi possível verificar que todas as frações possuíam apenas uma mistura de isômeros de hexano. Líquido incolor, 93% de rendimento total.

3.5.1.2. Grande escala

Para a grande escala, colocou-se 3,13kg (5L) do resíduo de hexano no balão de destilação do equipamento *spinning-band*. A destilação durou três horas e meia e foi recolhida apenas uma fração, destilando na faixa entre 62,5°C e 69,8°C, com uma massa de 2,94kg. Via cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho constatou-se que o solvente recuperado possui somente a mistura isomérica de hidrocarbonetos alifáticos do hexano. Líquido incolor, 94% de rendimento em massa de hexano recuperado. Custo de recuperação: R\$15,99

IV (NaCl): 2960cm⁻¹ (estiramento C-H); 1463cm⁻¹ (deformação CH₂)
1379cm⁻¹ (deformação CH₃)

3.5.2. Clorofórmio

O resíduo recebido contendo clorofórmio como solvente passível de purificação apresentava duas fases, uma fase orgânica e outra aquosa. O excesso de fase aquosa, superior, foi retirado e para as destilações em pequena escala foram retiradas alíquotas com auxílio de uma pipeta volumétrica diretamente da fase orgânica de interesse.

Em um balão foi colocado 224,2g (150mL) de resíduo de clorofórmio, junto com pedras de ebulição e um agitador magnético e este resíduo foi destilado utilizando uma coluna de Vigreux de 20 cm de comprimento. A destilação durou uma hora e foram recolhidas 3 frações: A fração 1 contém 22,2g de massa destilando desde a primeira gota em 54°C, estabilizando em 59°C até chegar em 60°C. A segunda fração se refere apenas ao destilado em 60°C, possuindo massa de 68,1g. A terceira e última fração continuou destilando apenas em 60°C até encerrar a destilação, possui massa de 129,5g.

Todas as frações obtidas na destilação foram analisadas por cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho, não indicando nenhum

tipo de contaminação. Líquido incolor, 98% de rendimento em massa de clorofórmio recuperado do resíduo. Custo de recuperação: R\$ 16,04

3.6. MISTURA DE ACETATO DE ETILA E HEXANO

3.6.1. Preparação da curva de calibração

Utilizando um pipetador automático de 1mL foram preparadas nove misturas padrão diferentes, cada uma com 1mL, iniciando com 0,1mL de acetato de etila em 0,9mL de hexano, perfazendo 10% de acetato de etila em hexano e incrementando a proporção volumétrica em 10% a cada nova mistura realizada. Todas as nove misturas foram analisadas por cromatografia gasosa, bem como mais duas alíquotas dos solventes puros correspondendo ao 0% e ao 100% na curva. Foram anotadas todas as porcentagens das áreas de acetato de etila em relação aos picos de hexano nas amostras e este valor foi plotado num gráfico de % de área de acetato de etila por % volumétrica de acetato de etila na mistura. De posse da curva, foi realizada uma regressão quadrática, utilizando o programa Excel 2016, obtendo-se a equação da curva.

Para validação da curva de calibração, foram realizadas mais três misturas de concentrações arbitrárias, com a definição de não poder ser uma concentração igual a das misturas utilizadas para criar a curva e que as misturas abrangessem uma concentração mais polar, uma mais apolar e outra que estivesse no meio termo. Foram escolhidas as concentrações de 23%, 55% e 78% de acetato de etila em hexano e, para poder validar a curva também para hexanos de diferentes procedências (contendo isômeros em proporções diferentes) foram realizadas mais três misturas de mesma concentração do teste anterior, porém utilizando um hexano de diferente marca.

Todas as amostras foram analisadas via cromatografia gasosa e os dados obtidos foram aplicados na equação da curva obtendo-se valores muito próximos ao das concentrações que na prática foram misturados, sendo que a diferença percentual calculada não passou de 3% para mais ou para menos em relação ao original, validando a curva para o uso na recuperação de resíduos de mistura destes solventes.

3.6.2. Pequena escala

Em um balão foram colocados 124,4080g (150mL) de resíduo de coluna cromatográfica contendo hexano e acetato de etila, pedras de ebulição e um agitador magnético. O resíduo foi destilado utilizando uma coluna de Vigreux de 20cm de comprimento e o processo teve duração de duas horas e foram recolhidas seis frações cujos dados de temperatura de ebulição e massa recolhida se encontram na Tabela 2 a seguir. Todas as frações foram analisadas via cromatografia gasosa, que indicaram apenas misturas de hexanos e acetato de etila, sem a detecção de nenhuma outra impureza. Os valores de porcentagem de acetato de etila obtidos nos cromatogramas foram inseridos na equação da curva determinando a concentração de acetato de etila em cada uma das frações, dados também indicados na Tabela 2. Líquido incolor, 88,5% em massa de mistura recuperada, na soma de todas as frações.

Tabela 2 – Frações recolhidas na destilação do resíduo de acetato de etila em hexano

Amostra	Temperatura de destilação (°C)	Massa do destilado (g)	Concentração de AcOEt calculado pela equação
Fração 1	41-58	13,0531	33,87%
Fração 2	58-65	26,0134	43,50%
Fração 3	65-71	20,0793	61,78%
Fração 4	71-74	21,2919	91,53%
Fração 5	74-75	18,7826	100%
Fração 6	75	10,8505	100%

3.6.3. Grande escala

Colocou-se 4,36kg (5L) do resíduo de hexano e acetato de etila no balão de destilação do equipamento *spinning-band*. A destilação durou duas horas e cinquenta minutos e o destilado foi recolhido em três frações: fração 1 destilou de 56,9°C até 60°C recolhendo 0,335kg, fração 2 destilou de 60,1°C até 75,7°C onde o frasco ficou cheio após recolher 3,50kg e a terceira fração destilou de 75,7°C até a destilação ser encerrada em 76,1°C recolhendo 0,155kg. Todas as frações foram analisadas via cromatografia gasosa apresentando apenas a mistura de hexanos e acetato de etila. Utilizando os dados do cromatograma foi possível quantificar a concentração de acetato de etila nas amostras: 37% para

fração 1, 58% para fração 2 e 95% para fração 3. Líquido incolor, recuperado com 91,5% de rendimento de mistura de acetato de etila e hexano. Custo de recuperação: R\$13,93

3.7. DICLOROMETANO DE LABORATÓRIO DE PESQUISA

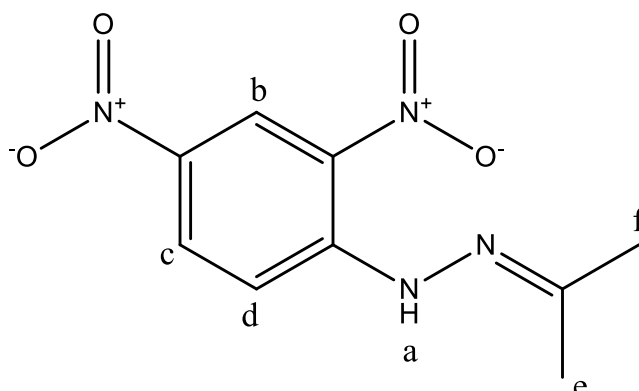
Em um balão foi adicionado 62,5g do resíduo halogenado proveniente de um laboratório de pesquisa junto de pedras de ebulição e um agitador magnético. A destilação foi realizada utilizando uma coluna de Vigreux de 20cm de comprimento, durou uma hora e foram recolhidas três frações no processo. Para a fração 1 referente à cabeça da destilação iniciou-se o recolhimento com poucas gotas entre 32°C até estabilizar um pouco a temperatura em 37°C, sendo recolhidos 2,0g de destilado. A segunda fração é referente ao destilado entre a temperatura de 37°C, onde permaneceu brevemente, passando pela temperatura de ebulição do diclorometano (39,6°C) até 40°C, sendo a maior fração com a massa de 47,2g. A terceira fração apresentou a massa de 2,6g, com destilado a partir de 40°C até quase secar o balão de destilação, em 41°C onde foi encerrada a destilação.

As frações foram analisadas por cromatografia gasosa demonstrando serem majoritariamente diclorometano. A fração 1 contém apenas CH_2Cl_2 , a segunda fração contém CH_2Cl_2 com acetona como impureza, já a última fração contém vários outros solventes não como impurezas, sendo a cauda da destilação.

Para obtenção de diclorometano puro partiu-se de 41,6128g da fração 2, que continha apenas diclorometano e acetona, adicionando-se 3,1g de 2,4-dinitrofenilhidrazina (1,2 equivalentes em relação à acetona indicada no cromatograma) e poucas gotas de ácido sulfúrico para acidificar o meio, agitou-se um pouco e logo deixou-se em repouso a solução por uma hora. Houve formação de agulhas alaranjadas que foram filtradas a vácuo e, após troca para um segundo kitassato, foram lavadas com água obtendo-se 8mg deste sólido. O líquido filtrado foi redestilado (duração de 25 minutos) recolhendo-se apenas uma fração que destilou entre 38°C e 40°C pesando 35,7818g.

O líquido redestilado foi analisado via cromatografia gasosa que demonstrou claramente que a acetona foi removida. O sólido alaranjado foi analisado por espectroscopia de RMN ^1H , confirmando a formação da hidrazona

da acetona. Líquido incolor. Rendimento total de 60,4% de diclorometano puro recuperado do resíduo enviado. Sólido laranja, 8mg recolhido. Custo de recuperação: R\$ 24,09



RMN ¹H (CDCl₃) δ : 11,03 (1H_a, sl); 9,13 (1H_b, d ⁴J=2,58Hz); 8,29 (1H_c, dd ³J= 9,6Hz, ⁴J=2,58Hz); 7,98 (1H_d, d ³J=9,6Hz); 2,18 (3H_{e/f}, s); 2,09 (3H_{e/f}, s)

3.8. ETANOL PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DE FRUTAS

3.8.1. Etanol com extrato de polpa de caqui

3.8.1.1. Pequena escala

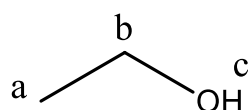
Uma amostra de 124,2g (150mL) do resíduo de etanol com extrato de polpa de caqui foi colocada em um balão junto de pedras de ebulição e um agitador magnético e foi realizada uma destilação utilizando uma coluna de Vigreux de 20cm de altura. A destilação durou duas horas e foram recolhidas seis frações.

A fração 1 com massa 1,3556g foi a cabeça da destilação iniciando na temperatura de 75°C e cortada a 76°C. A segunda fração possui massa de 19,0991g referente ao destilado entre 76°C e 77°C. A terceira fração possui 27,0828g de massa, separada em função da estabilização do sistema de destilação em 77°C. A quarta fração pesou 33,4140g referente ao destilado a 77°C até 77,5°C. A quinta fração possui massa de 31,9128g referente ao destilado de 77,5°C até estabilizar em 78°C. Quando se percebeu que no balão de destilação restava pouco resíduo para continuar destilando, modificou-se para a sexta fração, cuja massa foi de 2,8231g, referente à temperatura de 78°C até perceber-se uma queda da temperatura marcada pelo termômetro que indicou haver terminado a destilação do etanol. Via cromatografia gasosa foi possível verificar que desde a segunda fração até a quinta havia apenas etanol

no cromatograma. Líquido incolor, 90% em massa de etanol hidratado recuperado.

3.8.1.2. Grande escala

Para a grande escala, colocou-se 3,36kg (aproximadamente 4L) do resíduo de etanol com polpa de caqui no balão de destilação do equipamento *spinning-band*. A destilação durou seis horas e foram recolhidas duas frações: a primeira destilou entre 77,3°C e 78,3°C possuindo massa de 2,89kg e a segunda fração foi recolhido 0,18kg que destilou entre 78,3°C até encerrar em 81,8°C. Via cromatografia gasosa foi possível verificar que a fração 1 contém apenas etanol, enquanto a fração 2 a área do pico do etanol é de 99,7% o que, pela massa em comparação com a fração 1 é pouco; possivelmente, caso as duas frações fossem misturadas a impureza seria diluída a ponto de não aparecer no cromatograma. Líquido incolor, 91% em massa de etanol hidratado recuperado. Custo de recuperação: R\$23,69.



RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,67(2H_b, q); 2,29 (H₂O, sl); 2,17(1H_c, sl); 1,20(1H_a,t)

IV (NaCl): 3380cm⁻¹ (estiramento O-H); 2976cm⁻¹ (estiramento C-H); 1090cm⁻¹ e 1048cm⁻¹ (Estiramentos C-O)

3.8.2. Mistura de Etanol, ácido acético e formaldeído

Uma amostra de 116,7657g (150mL) de resíduo de etanol contendo ácido acético e formaldeído foi basificada dentro de um balão utilizando 10,5294g de KOH em flocos deixando a solução com pH entre 13 e 14. Esta solução foi destilada utilizando uma coluna de Vigreux de 20cm, processo que durou uma hora e cinquenta minutos, sendo recolhidas cinco frações. A primeira destilou em 76°C até 77°C recolhendo 7,5677g, a segunda fração destilou em 77°C recolhendo 45,2292g, a terceira fração destilou entre 77°C e 78°C recolhendo 34,5680g, a quarta fração destilou entre 78°C e 84°C recolhendo 12,5814g e a quinta fração destilou entre 84°C e 99°C recolhendo 14,2666g. Via cromatografia

gasosa foram examinadas apenas as quatro primeiras amostras, visto que sentia-se forte odor de ácido acético na quinta fração, e em todas foi observado apenas o pico referente ao etanol, sem se observar nenhum pico referente a acetato de etila ou ácido acético. Líquido incolor, 86% em massa de etanol hidratado recuperado. Custo de recuperação: R\$ 22,90

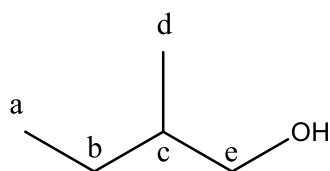
3.9. RESÍDUOS QUÍMICOS ORIUNDOS DE AULAS LABORATÓRIO DA GRADUAÇÃO

3.9.1. Álcool Amílico

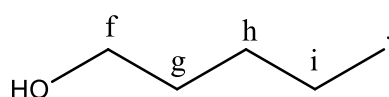
O resíduo recebido possuía duas fases, assim, antes de ser realizado qualquer trabalho com o mesmo foi realizado a separação de fases com uso de um funil de separação. Foram recolhidos, após a separação de fases, 1085mL de álcool amílico, sendo 325mL rotulados como álcool isoamílico e 760mL de álcool *n*-amílico.

84,4585g (100mL) de resíduo de álcool *n*-amílico foi seco utilizando 9,1725g de MgSO₄, após filtração, o resíduo possuía a massa de 66,3097g (~80mL) que foi destilado utilizando uma coluna de Vigreux com 20cm de altura. O processo durou uma hora e meia e foram recolhidas duas frações: a primeira destilando entre 71°C com a primeira gota e 103°C, onde começou a subir rapidamente a temperatura, com massa 8,3997g; estabilizando por volta dos 132°C e encerrando em 134°C possuindo a massa de 54,1320g.

As duas frações foram deixadas no freezer antes da análise de cromatografia gasosa e a fração 1 solidificou, assim pela grande quantidade de água existente na primeira fração esta não foi analisada no cromatógrafo. A fração dois foi analisada e verificou-se a existência de dois picos referentes à 2-metilbutanol em 15,6 min e o álcool *n*-amílico em 16,4 min. A fração foi ainda analisada via RMN ¹H e RMN ¹³C demonstrando a presença de álcool *n*-amílico junto de 2-metilbutanol na proporção de 2:1. Líquido incolor, rendimento 64% em massa de mistura de isômeros de álcool amílico recuperados. Custo de recuperação: R\$ 6,19



2-metilbutanol

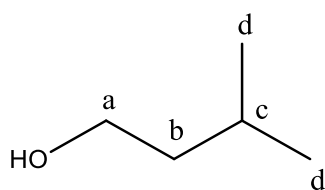


álcool n-amílico

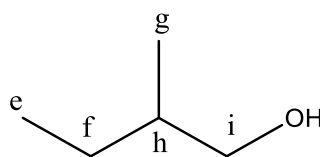
RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,63 (2H_f, t); 3,50 (1H_e, dd); 3,42 (1H_e, dd); 1,6 -1,4 (2H_b + 1H_c + 2H_g, m); 1,4 – 1,0 (2H_h + 2H_i, m); 1,0-0,8 (6H_a + 3H_d + 3H_j, m)

RMN ¹³C (CDCl₃) δ: 67,75 (1C_e); 62,68 (1C_f); 37,35 (1C_c); 32,40 (1C_g); 27,99 (1C_h); 25,81 (1C_b); 22,52 (2C_i); 16,11 (1C_d); 14,01 (1C_j); 11,30 (1C_a)

Analogamente o mesmo procedimento foi realizado para o resíduo de álcool isoamílico, partiu-se de 83,1415g (100mL) de resíduo onde foi adicionado 13,6735g de MgSO₄ como secante restando 65,2685g de amostra após a filtração. A destilação durou cinquenta minutos onde duas frações foram recolhidas, a primeira destilando entre 92°C e 127°C sendo recolhidos 20,7834g de destilado e a segunda fração destilando entre 127°C e 129°C onde se obteve a massa de 41,3175g. Novamente apenas a segunda fração foi analisada por cromatografia gasosa, devido a quantidade de água presente na primeira fração, indicando apenas um pico no cromatograma. Análises de RMN ¹H e RMN ¹³C revelaram que era uma mistura de 2-metilbutanol e 3-metilbutanol (álcool isoamílico) na proporção de 1:2,7. Líquido incolor, 50% em massa de mistura de isômeros de álcool amílico recuperados. Custo de recuperação: R\$ 6,10



3-metilbutanol
(álcool isoamílico)



2-metilbutanol

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,64 (2H_a, t); 3,48 (1H_i, dd); 3,38 (1H_i, dd); 1,8-1,7 (1H_c+1H_h, m); 1,6-1,3 (2H_b + 2H_f, m); 1,0-0,7 (6H_d + 3H_e + 3H_g, m)

RMN ¹³C (CDCl₃) δ: 67,75 (1C_i); 60,79 (1C_a); 41,48 (1C_b); 37,18 (1C_h); 25,64 (1C_f); 24,56 (1C_c); 22,44 (2C_d); 15,95 (1C_g); 11,14 (1C_e)

3.9.2. Diclorometano

Uma amostra de 193,4750g (150mL) de resíduo de diclorometano foi adicionado em um balão junto com pedras de ebulição e um agitador magnético para ser realizada uma destilação. O processo foi realizado utilizando uma coluna de Vigreux de 20cm de altura e durou uma hora e quinze minutos sendo recolhidas cinco frações. Fração 1 teve a primeira gota com 36°C e destilou até estabilizar a destilação em 39°C foi recolhido 27,6831g, todas as outras quatro frações destilaram em 39°C até o termino da destilação, em ordem crescente de frações tiveram a massa de 49,3364g, 57,9370g, 43,4337g e 7,4312g. Todas as frações foram analisadas por cromatografia gasosa utilizando a coluna RTX-WAX onde apenas o sinal referente ao diclorometano foi observado. Líquido incolor, obteve-se 96% de rendimento em massa de diclorometano recuperado. Custo de recuperação: R\$ 21,35

3.9.3. Hexano

Realizou-se uma destilação em pequena escala partindo-se de 71,6456g (100mL) do resíduo, a operação durou quarenta minutos onde foram recolhidas duas frações. A primeira fração pesando 11,2956g é referente ao início da destilação cuja primeira gota foi observada a 44°C rapidamente subindo até 59°C e recolhido até a temperatura de 61°C. A segunda fração, de massa 55,1110g, destilou de 61°C até 68°C quando foi encerrada a destilação.

As frações foram analisadas via cromatografia gasosa com coluna polar RTX-WAX onde foi possível observar na primeira fração algumas impurezas que não passam de 3% em área do cromatograma proveniente de outros solventes como diclorometano, acetato de etila e acetona. A segunda fração é encontrado 99%+ de hexano com 0,2% de impureza de diclorometano. Provavelmente estas impurezas sejam contaminações do equipamento sujo no laboratório de graduação, validando a reutilização do hexano destilado no laboratório de origem como já é realizado. Líquido incolor, 93% em massa de hexano recuperado do resíduo enviado. Custo de recuperação: R\$ 10,69.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE DE EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS DE PLANTAS - MISTURA DE ACETATO DE ETILA E ÁGUA

A secagem de um solvente não é uma tarefa trivial, e normalmente consome bastante tempo de laboratório. Alguns solventes são mais fáceis de serem secados do que outros. Por exemplo, os solventes miscíveis em água são os mais difíceis de serem secados. Porém, alguns são extremamente fáceis, como por exemplo, o benzeno. A remoção de água é feita com um dessecante, que absorve ou adsorve essa substância. Uma destilação fracionada fornece então solvente puro e anidro. A eficiência desses agentes depende da estrutura química dos solventes e dos próprios dessecantes. A secagem pode ser estática, com agitação ou com refluxo. A dessecagem estática é menos eficiente em períodos curtos, porém sua eficiência aumenta com o tempo. Portanto, é aconselhável uma secagem com refluxo ou a utilização conjunta de uma secagem estática seguida de refluxo.

Existem vários dessecantes disponíveis no mercado, os quais devem ser escolhidos cuidadosamente para obter-se o melhor rendimento possível na dessecagem. O mecanismo de atuação pode variar dependendo do agente dessecante, a saber: absorção, adsorção e reação química. Para exemplificar esse ponto, pode-se afirmar que a alumina atua por adsorção⁷², que as zeólitas (peneira molecular) atuam por absorção⁷³ e que o sódio metálico atua através de uma reação química.

O CGTRQ recebeu da Faculdade de Farmácia cerca de 20 litros da mistura de acetato de etila com água, resíduo que é gerado pelo laboratório de farmacognosia ao realizar extrações de alcaloides de plantas. Para obtenção de um acetato de etila puro pensou-se retirar a água com um agente dessecante e posteriormente seria feita uma destilação fracionada para retirada de qualquer outra impureza que restasse na amostra.

Inicialmente então foi realizado um pré-tratamento da mistura, adicionando-se um secante para a retirada de água. Na escolha do secante,

realizou-se um primeiro teste com MgSO_4 em que se obteve rendimento total de 72% de acetato de etila puro, rendimento considerado bom, porém como a ideia principal é ter-se um processo de baixo custo, não é economicamente viável o uso deste secante, muito caro para a utilização posterior em grande escala. O secante utilizado nesse processo de recuperação não pode ser mais caro que o solvente recuperado, portanto alterou-se o secante escolhido para o CaCl_2 . Definido o secante, seguiu-se realizando micro destilações com amostras do resíduo, sempre utilizando volume inicial constante de 35mL da mistura. Realizados vários testes passando a amostra pelo secante de diversas maneiras diferentes variando apenas uma variável por vez para aperfeiçoar o processo obtendo o melhor rendimento.

Iniciou-se com passagem prévia da amostra por uma coluna com o secante do tipo granulado (20g de CaCl_2), deste modo, obteve-se um rendimento da destilação de 42% em massa de acetato de etila, livre de água. Logo, repetiu-se, porém agora com passagem prévia da amostra por três vezes em uma coluna com secante do tipo granulado (20g de CaCl_2). Na destilação foram recolhidas duas frações, a primeira contendo 1,86g que destilou de 64°C até 72°C e a segunda fração contendo 21,10g de solvente que destilou entre 72°C até quase secar o balão de destilação em 77°C. Com base nos espectros de IV (Figura 13 e 14) é possível dizer que a fração 1 contém o azeótropo acetato de etila-água enquanto a fração 2 é acetato de etila puro, obtendo-se um rendimento total de 67% em massa de acetato de etila recuperado.

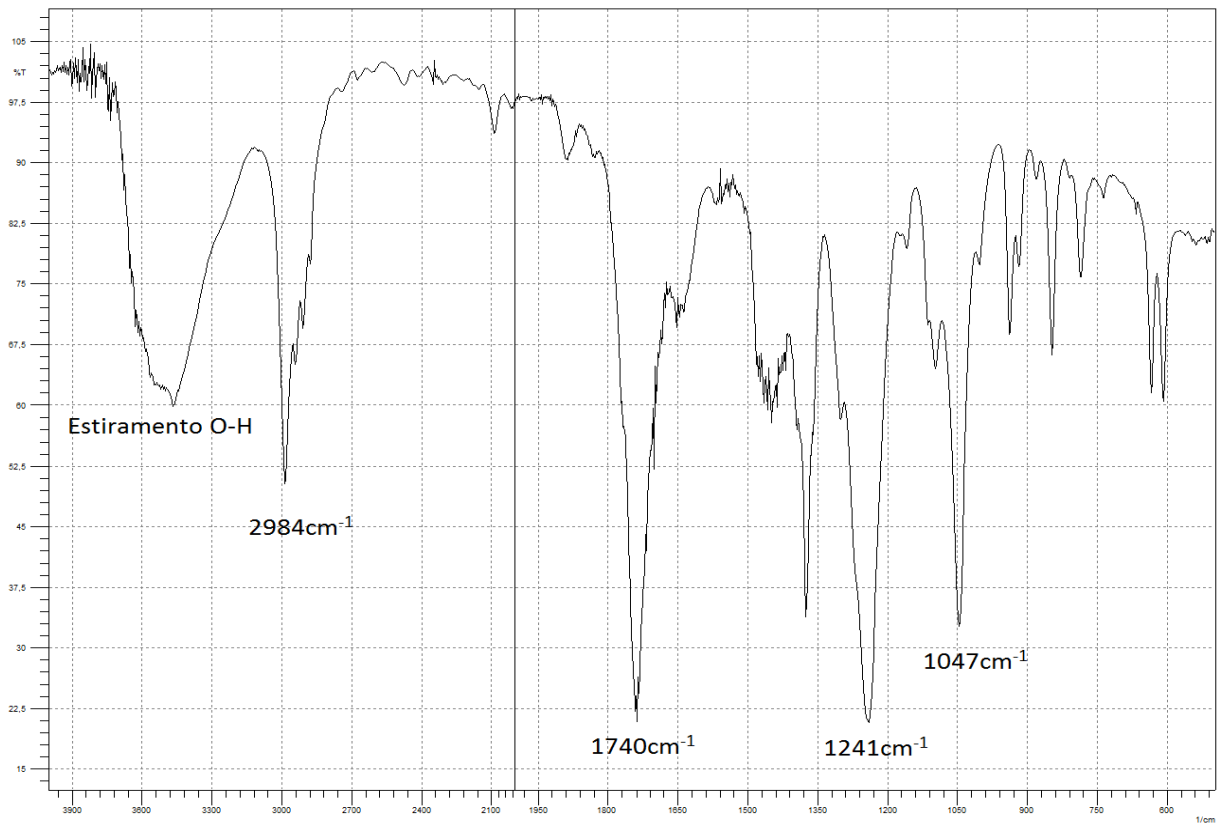


Figura 13 – Espectro de IV da primeira fração do AcOEt destilado

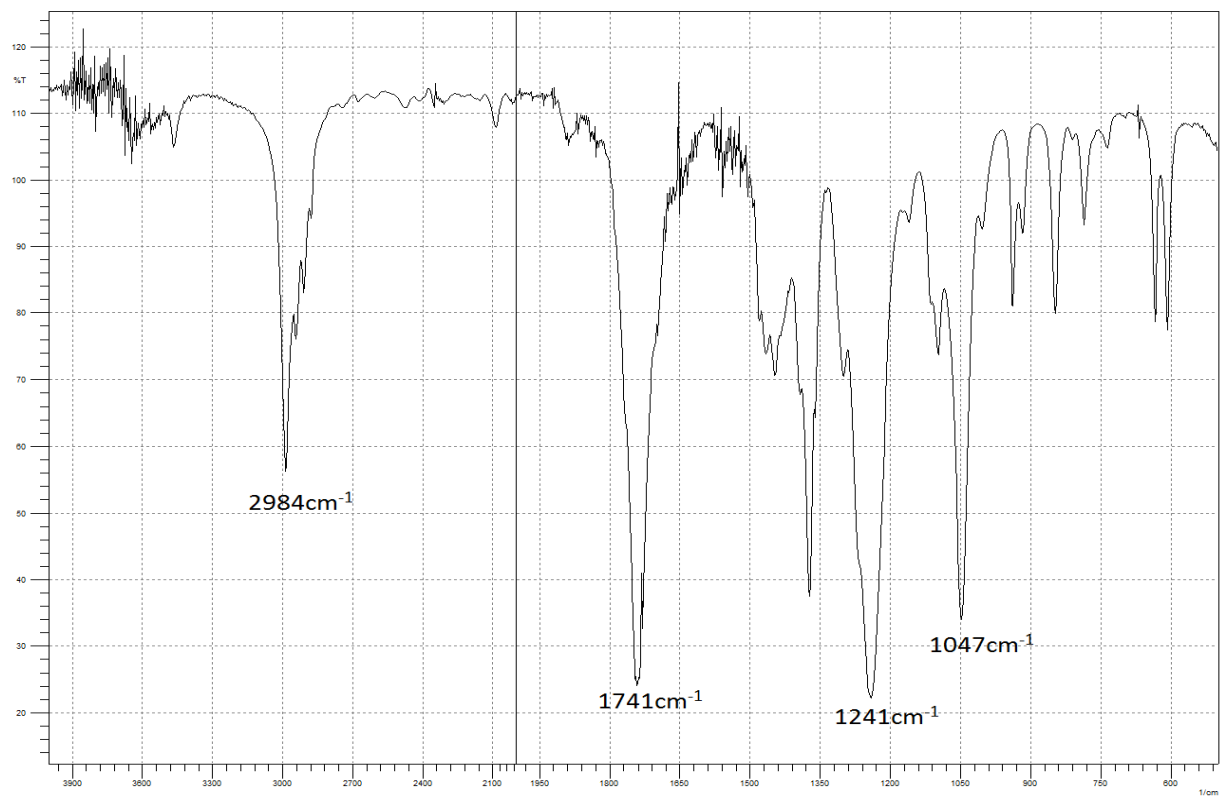


Figura 14 – Espectro de IV da segunda fração do AcOEt destilado

Fez-se, a seguir, um teste utilizando o CaCl_2 pulverizado, o que não foi bem-sucedido, pois sendo a área superficial do pó muito maior que a do tipo granulado, o secante ficava muito compactado e expandia com a adsorção da água, assim o solvente ficou retido na coluna com secante e não escoou.

Algo importante de salientar é que no momento que o resíduo passa pela coluna, aos poucos, o secante é arrastado e levado para o balão que será utilizado para destilação. O baixo rendimento no primeiro caso, de passagem apenas uma vez pela coluna se deu por não haver sido retirado suficientemente a água do acetato de etila, assim, quando é realizada a destilação, primeiramente é destilado o azeótropo, não sendo considerado para o rendimento total do método. Uma possibilidade que explique o grande aumento de rendimento para a passagem do resíduo em duas colunas é que mais secante é levado para o balão de destilação pelo arraste com o solvente e o fator que mais ajuda na secagem do solvente é o refluxo com o secante.

Para novos testes utilizando CaCl_2 em pó, de sorte que se tenha um aumento da superfície de contato do secante com o resíduo, sem que entupisse a coluna, utilizou-se um funil de vidro sinterizado G4, e aplicou-se vácuo. Realizou-se esse teste duas vezes, mas não se observou secagem.

Utilizou-se, também peneira molecular de 4\AA como tentativa de encontrar-se um secante que pudesse ser reutilizado. Realizou-se dois testes e nos dois não se obteve quantidades apreciáveis de acetato de etila seco.

Com os dados da pequena escala obtidos, tentou-se trabalhar na grande escala com a coluna cheia de secante. Devido ao grande volume de resíduo que passava na coluna, várias rachaduras no sólido foram formadas por onde o líquido passava. E com a expansão do secante, a coluna de vidro chegou a quebrar. Desta forma, para a grande escala houve a necessidade de mudar a metodologia.

Assim, foram misturados 4,43kg de resíduo e 232,79g de CaCl_2 do tipo pó fino em um balão de 7L, deixando sob agitação *overnight* (19h). A amostra foi filtrada e realizou-se destilação fracionada no destilador semiautomático *spinning band*. A destilação durou duas horas e quarenta minutos sendo recolhidas duas frações: a primeira iniciou o recolhimento em $69,9^\circ\text{C}$ e encerrou

em 74,9°C resultando em 0,01kg e a segunda fração foi recolhida entre 75,0°C e 77,1°C resultando em uma massa de 3,595kg de Acetato de Etila puro.

Os produtos obtidos foram todos analisados por espectros de infravermelho e, com os resultados obtidos, foi validado o método de recuperação do acetato de etila. Na Figura 15 observa-se um espectro de IV em que pode-se considerar que houve a secagem do acetato de etila e retirada de possíveis contaminantes proveniente do prévio uso do solvente, obtendo-se o acetato de etila puro. Pode-se observar que na região esperada para a banda de estiramento O-H da água não há sinal a não ser do 2º *overtone* da carbonila em 3484 cm^{-1} (estiramento de C=O em 1742 cm^{-1}) e o 3º *overtone* da ligação C-O-C em 3720 cm^{-1} (deformação angular C-O-C em 1240 cm^{-1}). O espectro mostrado é idêntico ao do solvente puro, como mostrado na Figura 16⁷⁴. Uma análise de RMN ¹H também foi realizada (Anexo 4) onde foi apenas observado o acetato de etila.

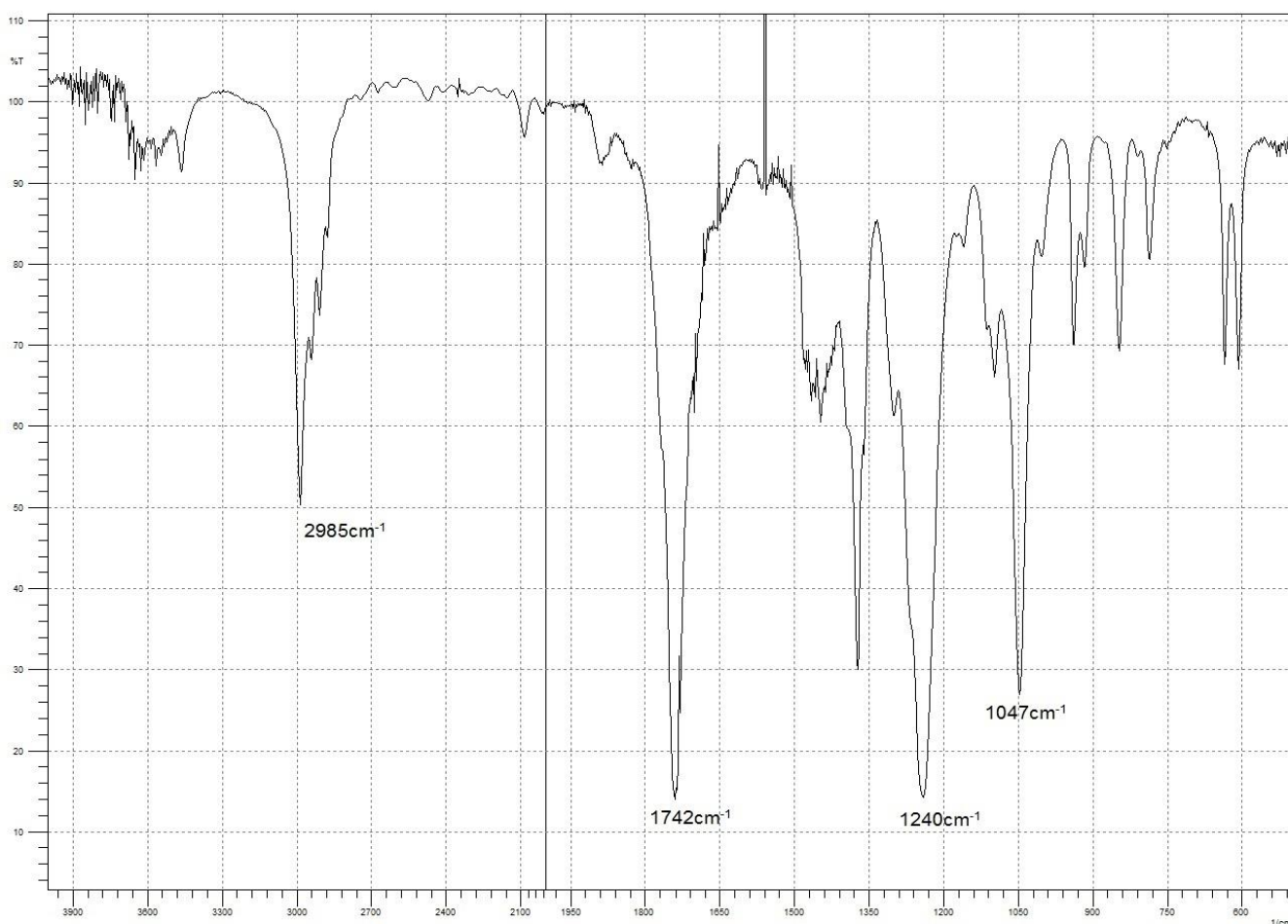


Figura 15 – Espectro de IV do AcOEt destilado em grande escala

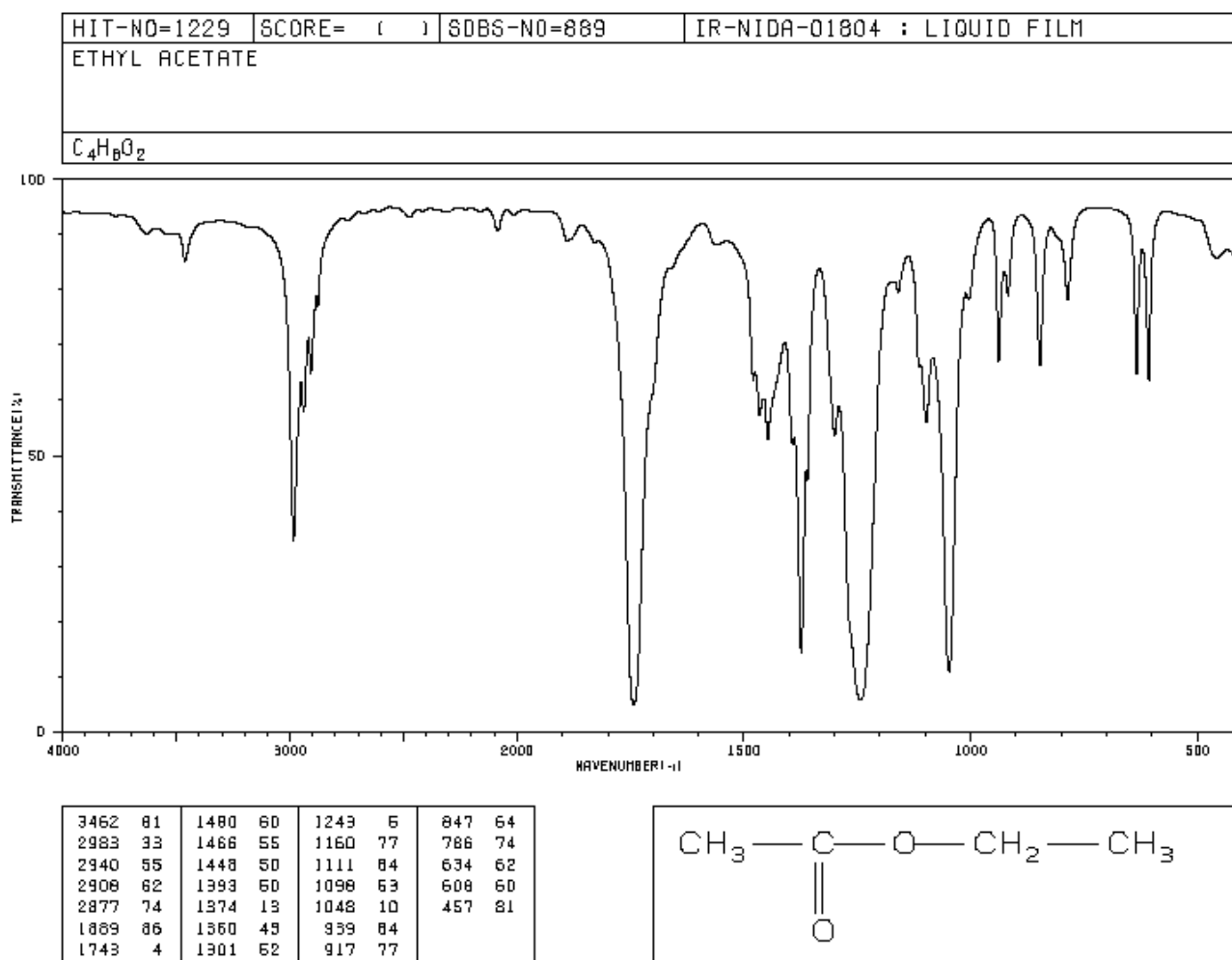


Figura 16 – Espectro de IV do AcOEt da base de dados da AIST⁷⁴

O acetato de etila recuperado em grande escala foi enviado de volta para seu laboratório de origem para poderem reutilizar em novas extrações. O *feedback* recebido por parte do professor responsável do laboratório indicou satisfação com o solvente recuperado.

Foi realizado uma análise de custos, preliminar, da recuperação de solventes. Para este cálculo foram levados em conta apenas o valor do gasto de energia elétrica dos equipamentos utilizados (valores detalhados de potência se encontram na seção 6.1), os reagentes utilizados no pré-tratamento (se for o caso) e o gasto com as análises de cromatografia gasosa (detalhados na parte experimental, seção 6) que é realizada no CGTRQ. São desconsiderados valores gastos com pessoal, uso da sala (luz elétrica, ar condicionado), etc. A destilação em grande escala foi realizada com o uso do destilador *spinning-band*, com aquecimento pela manta de aquecimento do destilador *spinning-band* e

circulação de fluido refrigerante pela geladeira com a utilização de uma bomba. Com base nestes dados, chegou-se ao valor de R\$ 3,08 por hora de destilação.

Para a grande escala, partindo de 4,43kg (4,92L), o custo para o correto descarte conforme realizado hoje pelo CGTRQ seria de R\$ 14,62 misturando este resíduo com outros resíduos não-halogenados e enviando para o co-processamento. O valor gasto na recuperação foi de R\$ 4,24 de reagentes, R\$ 8,22 na destilação totalizando o valor de R\$ 12,46 para recuperação de 3,6kg (4,0L) de acetato de etila puro, rendimento de 81% em massa. Analisando apenas em relação ao descarte do solvente como resíduo, a recuperação já pode ser considerada como uma opção economicamente melhor que o descarte. No caso ainda do laboratório de origem necessitar uma nova compra de solvente, levando em conta que o solvente virgem é comprado pelo IQ por R\$ 25,00/L, por aproximadamente metade do valor referente a 1L de acetato de etila foi recuperado 4L do solvente a partir do resíduo gerado, o que mostra que existe uma expressiva valorização do resíduo permitindo o pagamento de todo o processo.

Tabela 3 – Análise de custos do Acetato de Etila

Gasto evitado com o descarte	R\$14,62
Gasto evitado com a recompra	R\$100,00
Gasto para recuperar	-R\$12,46
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	R\$102,16

4.2. XILOL COM ETANOL, ÁGUA E PARAFINA

Um laboratório de citologia e anatomia patológica funciona como um setor de apoio diagnóstico, responsável pela elaboração de procedimentos como os de análises morfológica e macroscópica dos tecidos obtidos em biópsias e exames citológicos de esfregaços obtidos por raspados, secreções, líquidos, punção, etc⁷⁵.

O pequeno tamanho das células de trabalho e dos componentes da matriz extracelular torna a histologia dependente do uso de microscópios. Além disso, pesquisas em química, fisiologia, imunologia e patologia são fundamentais

para um conhecimento adequado da biologia dos tecidos e dos órgãos e de como seus vários componentes interagem na saúde e na doença.

O procedimento mais usado no estudo de tecidos ao microscópio consiste na preparação de cortes histológicos. No microscópio óptico a imagem se forma após um feixe de luz atravessar alguma estrutura. Células, camadas muito delgadas de tecido, e membranas transparentes de animais vivos podem ser observadas diretamente ao microscópio. Desta maneira, é possível estudar essas estruturas por longos períodos sob diferentes condições fisiológicas ou experimentais. No entanto, na maioria dos casos os tecidos e órgãos são espessos e não permitem a passagem adequada da luz para formação de uma imagem. Assim, antes de serem examinados no microscópio eles devem ser fatiados em seções ou cortes histológicos muito delgados que são colocados sobre lâminas de vidro. Os cortes são obtidos por meio de instrumentos de grande precisão chamados micrótomos, mas antes os tecidos e órgãos necessitam passar por uma série de tratamentos.

Logo após a sua remoção do corpo, células ou fragmentos de tecidos e órgãos devem ser submetidos a um processo chamado fixação. A fixação tem várias finalidades: evitar a digestão dos tecidos por enzimas presentes nas próprias células ou em bactérias; endurecer os fragmentos; preservar em grande parte a estrutura e a composição molecular dos tecidos. A fixação pode ser feita por métodos químicos ou, menos frequentemente, por métodos físicos. Na fixação química os tecidos são imersos em soluções de agentes desnaturantes ou de agentes que estabilizam as moléculas, formando pontes com moléculas vizinhas. Estas soluções são chamadas de fixadores⁷⁶.

Um dos fixadores mais usados para microscopia de luz é uma solução isotônica tamponada de formaldeído 4%. A fixação química é um processo complexo e não muito bem compreendido. Formaldeído e glutaraldeído (pentano-1,5-dial), outro fixador muito usado, são conhecidos por reagir com os grupos amina das proteínas. No caso de glutaraldeído, a sua ação fixadora é reforçada pelo fato de ser um dialdeído, que promove a formação mais eficiente de ligações cruzadas entre proteínas.

Para obter secções delgadas com o micrótomo os fragmentos de tecidos e órgãos devem, após a fixação, ser infiltrados com substâncias que lhes proporcionem uma consistência rígida. As substâncias mais utilizadas para esta finalidade são a parafina e algumas resinas. A parafina é habitualmente usada para microscopia de luz, enquanto as resinas são usadas para microscopia de luz e eletrônica.

O processo de impregnar os tecidos com parafina é chamado inclusão ou embebição em parafina e geralmente é precedido por duas etapas: desidratação e clareamento. A água é inicialmente extraída passando os fragmentos por banhos de soluções de concentrações crescentes de etanol. Após a desidratação o etanol presente nos fragmentos deve ser substituído por uma substância intermediária que é miscível tanto em etanol como no meio que foi escolhido para inclusão (parafina ou resina). Para a inclusão em parafina a substância intermediária mais comumente usada é o xilol, que é uma mistura comercial de isômeros de xilenos e etilbenzeno. Quando os fragmentos de tecido são embebidos no solvente orgânico, eles ficam transparentes ou translúcidos. A seguir são colocados em parafina derretida e quente (56-60°C). O calor causa a evaporação do solvente orgânico, e os espaços existentes dentro dos tecidos ficam preenchidos com parafina. Depois dos fragmentos serem retirados da estufa a parafina solidifica e eles se tornam rígidos. Os blocos de parafina que contêm os tecidos são então levados a um micrótomo, onde são seccionados por uma lâmina de aço ou de vidro de modo a fornecer cortes de 1-10µm. Após serem seccionados, os cortes são colocados para flutuar sobre uma superfície de água aquecida e depois colocados sobre lâminas de vidro, onde aderem e então são corados⁷⁶.

Para serem estudados no microscópio, a maioria dos cortes histológicos deve ser corada, porque, com poucas exceções, os tecidos são incolores. Com esta finalidade foram desenvolvidos métodos de coloração que tornam evidentes os vários componentes dos tecidos, células e matriz extracelular. A seletividade com que os corantes tingem os componentes dos tecidos pode ser maior ou menor. Muitos corantes se comportam como substâncias de caráter ácido ou básico e tendem a formar ligações eletrostáticas com componentes ionizados dos tecidos.

O CGTRQ recebe todos os anos mais de 100 litros da mistura de xilol, etanol, água, corante (fenolftaleína) e parafina, provenientes de laboratórios de patologia da UFRGS e do Hospital de Clínicas de Porto Alegre, resultante das análises histológicas realizadas.

O xileno é um composto químico obtido a partir do petróleo, geralmente encontrado como mistura de seus três isômeros *orto-*, *meta-* e *para-*dimetilbenzeno, recebendo também o nome de xilol quando a mistura apresenta etilbenzeno. É amplamente usado na indústria, principalmente como solvente de uma série de compostos como tintas, vernizes, borracha, adesivos e colas⁷⁷. O xilol comercial é composto de uma mistura com proporção variada de *m*-xileno (40-65%), *p*-xileno (20%), *o*-xileno (20%) e etilbenzeno (6-20%)^{78,79}.

Como a quantidade de resíduo recebido é grande e é um passivo recorrente decidiu-se trabalhar no desenvolvimento de um método para recuperação deste resíduo. Realizou-se, primeiramente, estudos em microescala partindo de 43,12g (50mL) de resíduo onde foram retiradas duas frações, a primeira gota da 1ª fração destilou em 75°C e o processo estabilizou-se em 76°C tendo esta fração a massa de 10,84g. Após esta primeira fração houve uma queda brusca de temperatura o que evidenciou a boa separação desta fração. O destilado de xilol propriamente dito destila apenas acima de 130°C, uma boa diferença de temperatura para os outros componentes da amostra, como água e o etanol, esta segunda fração destilou entre 130°C e 136°C sendo recolhidos 30,39g deste solvente. Além disso, a parafina, junto com o corante, permanece no fundo do balão de destilação solidificando após a diminuição da temperatura do meio. Este resultado trouxe a possibilidade de recuperação de três diferentes materiais: A primeira parte do destilado até 100°C, 25% em massa, onde se encontra principalmente a mistura de etanol e água, o xilol que destila acima de 130°C, 70% em massa, e o resíduo sólido que permanece no balão.

Deu-se como prioridade a recuperação do xilol pelo caráter aromático, toxicidade e valor econômico para a recompra, bem como por ser a maior quantidade em massa da mistura. Após ter-se otimizado o processo em microescala, criou-se um método de destilação em grande escala utilizando equipamento *spinnig band*, nesse método partiu-se de 3,72kg (4,3L) de amostra

e foram recolhidas 3 frações. Na tentativa de conseguir recuperar etanol da primeira fração, durante a primeira destilação foi separada uma fração entre a temperatura do azeótropo da mistura de etanol e água e a temperatura de início da destilação dos xilenos (conforme Tabela 4).

Tabela 4 – Resultado da destilação da mistura de xilol, etanol, água e parafina.

Fração	temp. (°C)	Massa obtida (kg)	% área de etanol no CG	% área de Xilol no CG
Fração 1	23.8 a 78.0	0,850	59.5	40.5
Fração 2	78 a 130.9	0,035	15.6	83.53
Fração 3	131.4 a 138.9	2,740	0	100

Ainda que se tenha recolhido as frações em diferentes faixas de temperatura, pode-se inferir pela tabela que ainda a baixas temperaturas o xilol é arrastado, o que impossibilita a reutilização direta da mistura etanol e água após a destilação. Contudo, a fração 3 apresentou uma boa separação do xilol dos demais resíduos da amostra. Estas amostras foram analisadas em cromatografia gasosa com coluna RTX-5 (apolar) e como rendimento obteve-se a recuperação de 74% em massa de xilol a partir do resíduo.

A seguir, apresenta-se o cromatograma da fração 3 (Figura 17), no qual se observa que a recuperação do xilol foi bem-sucedida, já que se pode ver apenas 3 picos em 4,668, 4,824 e 5,137 min, que correspondem aos picos do xilol, por co-injeção com uma amostra padrão. Não se observa o pico que corresponderia ao etanol em aproximadamente 2,146 min.

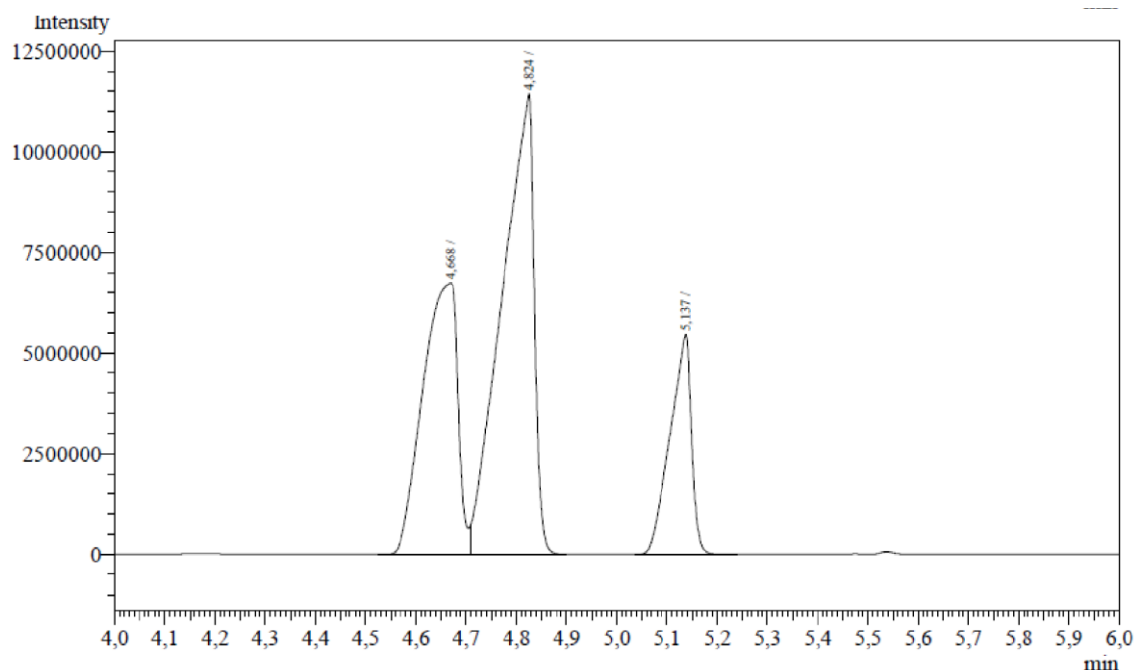


Figura 17 – Cromatograma aproximado da fração 3, ressaltando a mistura do xilol recuperado.

Com o auxílio dos espectros de RMN de ^1H (Figura 18) e ^{13}C (ver Anexo 6) pode-se inferir no cromatograma que o pico em 4,668 min é referente ao *orto*-dimetilbenzeno, o pico em 4,824 min é referente aos isômeros *meta*- e *para*-dimetilbenzeno e o pico em 5,137 min é o do etilbenzeno. O sinal do etilbenzeno é fácil de identificar por ser o isômero que não possui duas substituições no anel aromático, possuindo um quadrupeto em 2,72 ppm (referente ao CH_2) e um triplete em 1,32 ppm (referente ao CH_3). Além disso a proporção encontrada no cromatograma é similar à proporção encontrada no espectro de hidrogênio da amostra, ver tabela 5, comparando o triplete referente ao CH_3 do etilbenzeno em 1,32 ppm com a soma dos singletos dos CH_3 dos xilenos em 2,34 ppm, 2,38 ppm e 2,39 ppm.

Tabela 5 – Comparação RMN ^1H e CG do xilol destilado

Isômero	Deslocamento Químico (ppm)	Proporção relativa no RMN ^1H	% área no CG
<i>Orto-xileno</i>	Singlete em 2,34	~29,54%	29,83
<i>Meta-xileno</i>	2 Singletos sobrepostos		
<i>Para-xileno</i>	2,38; 2,39	~49,90%	49,04
	Quadrupeto em 2,72		
<i>Etilbenzeno</i>	Triplete em 1,32	~20,56%	20,92

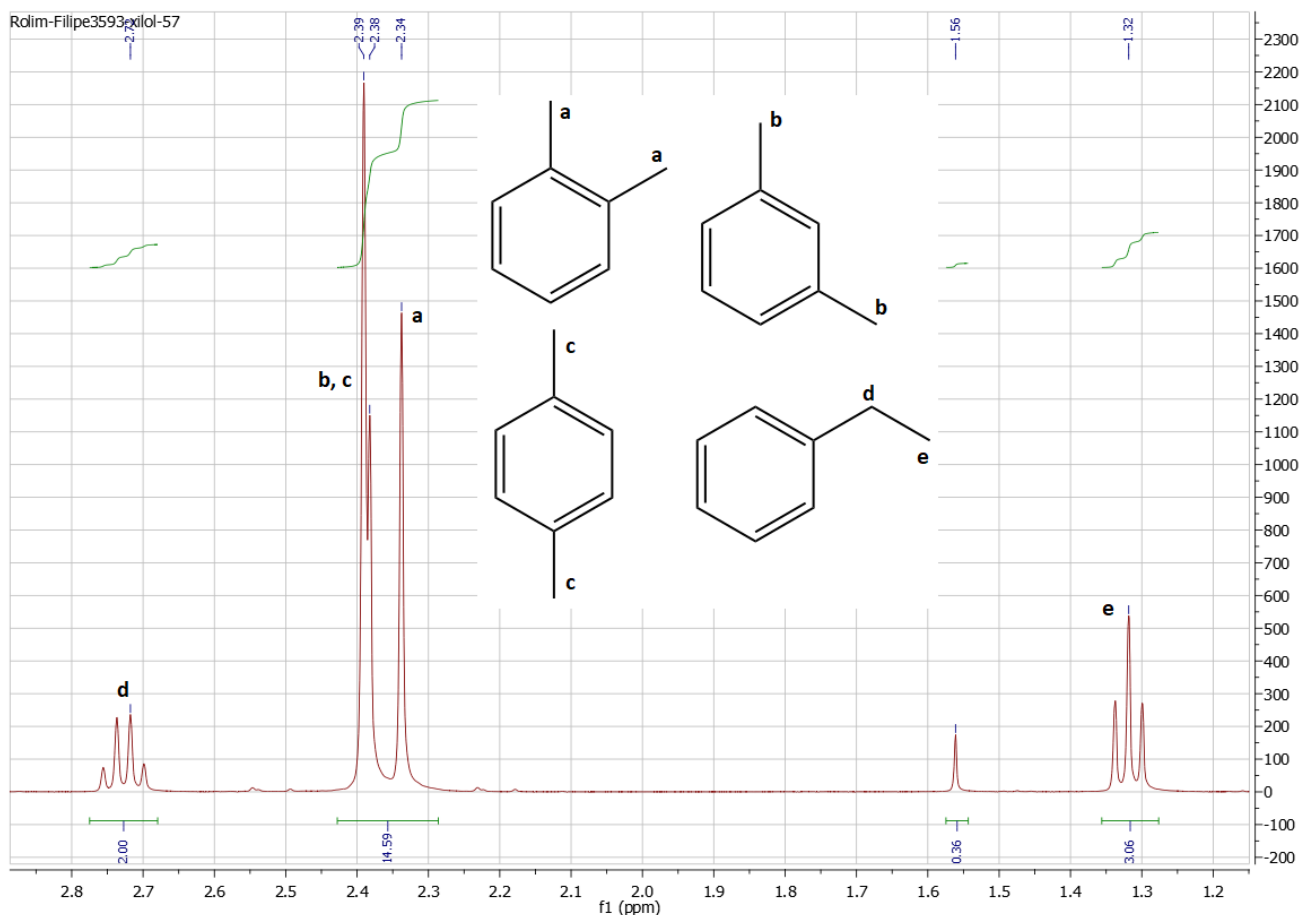


Figura 18 – Espectro de RMN ^1H da região que aparecem os H não aromáticos do xilol recuperado.

Os isômeros *orto*, *meta* e *para*, apresentam tempos de retenção muito próximos, inclusive os picos não possuem uma boa resolução, e acredita-se que a razão para o isômero *orto* separar-se dos outros dois isômeros de posição se dá pela repulsão estérica das metilas ligadas em *orto* ao anel, o que poderia desviar um pouco a molécula da planaridade.

Decidiu-se então trocar a coluna apolar RTX-5 por uma coluna polar RTX-WAX, e percebeu-se que com a coluna polar era possível separar todos os isômeros do xilol, como pode ser visto na Figura 19, confirmando a atribuição anterior e permitindo a determinação da proporção de todos os isômeros na amostra.

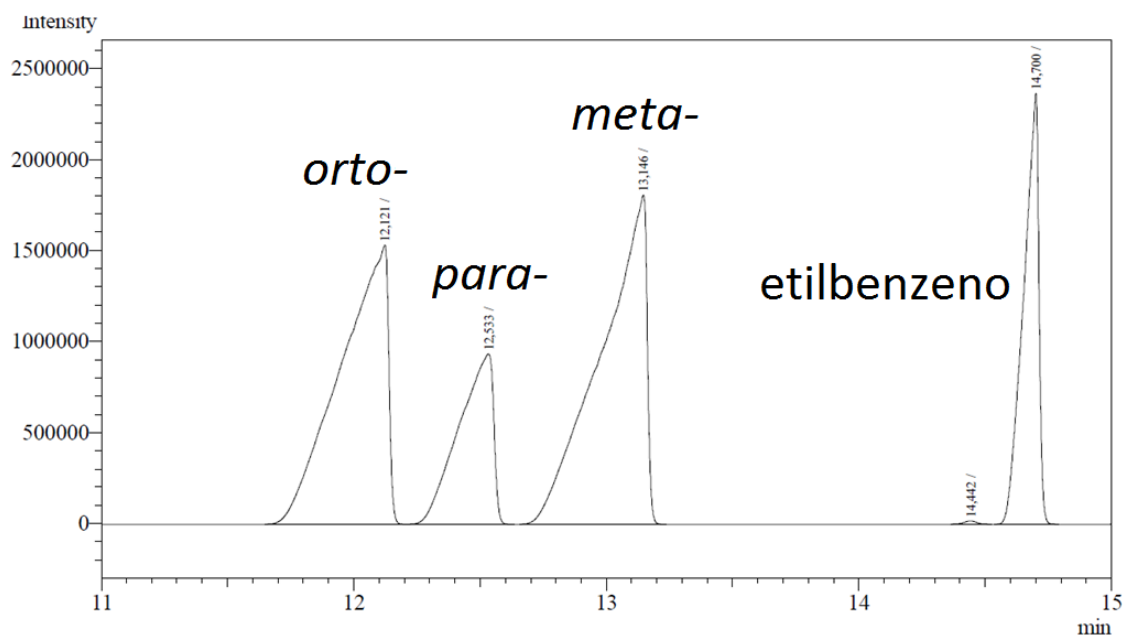


Figura 19 – Cromatograma do xilol recuperado utilizando coluna polar (RTX-WAX)

Com base nos cromatogramas e espectros de RMN, principalmente de ^{13}C , foi possível caracterizar completamente a amostra de xilol analisada. O espectro de RMN ^{13}C foi comparado com espectros em bancos de dados de compostos orgânicos⁷⁴ para confirmação de todos os deslocamentos químicos esperados encontrados no espectro (Figura 20). Quantitativamente não é possível fazer comparações diretas entre integrações em espectros de RMN ^{13}C como se faz no de ^1H devido ao tempo de relaxação do carbono ser muito maior e variável conforme o ambiente químico que se encontra, porém, visto que os isômeros *orto*, *meta* e *para* são muito similares, qualitativamente pode-se comparar, por exemplo, a intensidade dos carbonos sp^3 para determinar proporções da quantidade de cada isômero na amostra e compará-las com as áreas dos picos no CG.

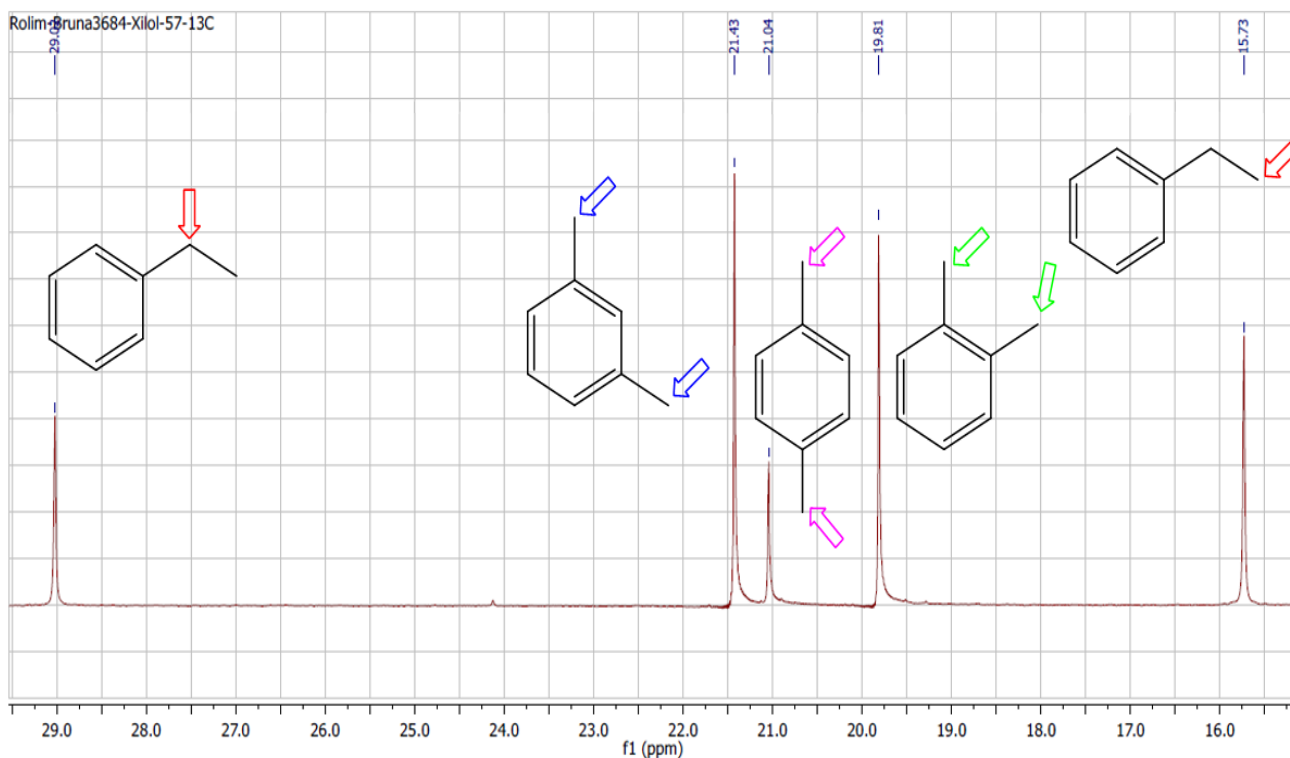


Figura 20 – Espectro de RMN ^{13}C da região que aparecem os C sp^3 do xilol recuperado.

Considerando os 2C metílicos do isômero *meta* como 100% de intensidade no RMN ^{13}C , a proporção do isômero *orto* é de 86,5% e o *para* de 33%. De posse destes dados e comparando com o cromatograma da Figura 19, é possível observar que estes valores são muito próximos dos encontrados e condizem com os dados obtidos com a coluna apolar, veja tabela 6.

Tabela 6 – Comparação RMN ^{13}C e CG do xilol destilado

Isômero	% área no CG (RTX-5)	% qualitativa com base no RMN ^{13}C	% área no CG (RTX-WAX)
<i>Orto-xileno</i>	29,8%	30%	31%
<i>Meta-xileno</i>	49,0% (junto com <i>p-xileno</i>)	37%	36%
<i>Para-xileno</i>	Junto com <i>m-xileno</i>	13%	15%
<i>Etilbenzeno</i>	20,9	20%	19%

Pode-se afirmar que na amostra de xilol recuperada encontra-se 31% de *orto-xileno*, 36% de *meta-xileno*, 15% de *para-xileno* e 19% de *etilbenzeno*. Este

resultado foi comparado com a amostra de xilol original proveniente do laboratório de origem, que não indicou diferenças significantes nas proporções de isômeros decorrentes do processo de recuperação.

Analisando-se agora as frações 1 e 2, que contém o azeótropo de etanol e água contaminado com xilol, encontra-se na literatura que xilol e etanol formam misturas zeotrópicas⁸⁰, assim, tentou-se eliminar quimicamente a água e o etanol da mistura para poder separar o xilol da mistura com uma destilação fracionada. Para tanto, realizou-se a reação em pequena escala utilizando sódio metálico. Na destilação separou-se duas frações antes de 80°C, na tentativa de impedir a contaminação das frações com xileno, permitindo a reutilização do etanol aquoso, porém ainda assim é possível observar na figura 21 que inclusive na primeira fração ainda existe a contaminação de xilol (tempo de retenção 4,5-5,1 min.) no etanol (tempo de retenção 1,67 min.). Assim, a criação de um método para recuperar etanol do rejeito dos laboratórios de patologia foi descontinuada.

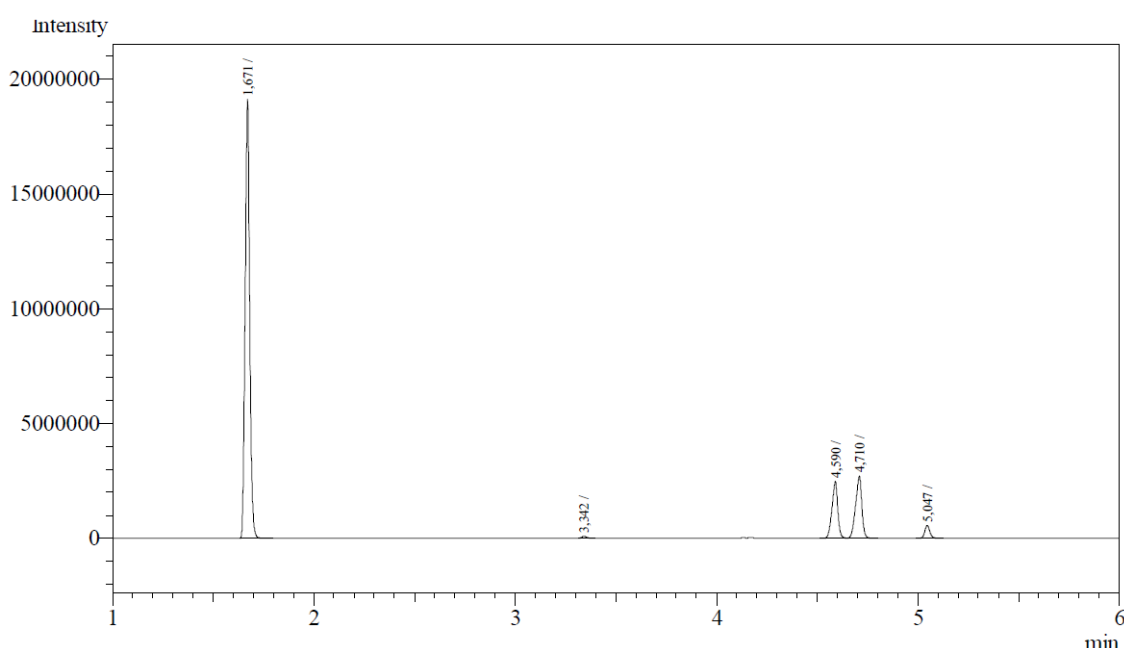


Figura 21 – Cromatograma da primeira fração de etanol destilado com pré-tratamento de sódio metálico (coluna apolar RTX-5)

Para a grande escala realizada neste trabalho, partindo de 3,72kg (4,3L), o custo para o correto descarte conforme realizado hoje pelo CGTRQ seria de R\$ 13,42 misturando este resíduo com outros resíduos halogenados e enviando para a incineração. O valor gasto na recuperação foi de R\$ 16,94 na destilação e R\$5,21 para a análise por cromatografia gasosa, contudo ainda é gerado

pouco mais de 1L de resíduo aquoso e 0,035kg de resíduo sólido que devem ser enviados para descarte pelos valores de R\$1,08 e R\$ 0,27, respectivamente, totalizando R\$23,50 para recuperação de 2,74kg (3,2L) da mistura correspondente ao xilol. Apesar de haver R\$10,08 de diferença entre o valor de descarte e a recuperação, se for levado em conta que o litro deste solvente virgem é comprado pelo IQ por R\$30,00 existe uma valorização muito grande ao realizar a recuperação do resíduo de xilol permitindo o pagamento de todo o processo, como visto na tabela 7 a seguir:

Gasto evitado com o descarte	R\$13,42
Gasto evitado com a recompra	R\$96,00
Gasto para recuperar	-R\$23,50
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	R\$85,92

Concluiu-se neste trabalho que é possível recuperar 74% em massa de xilol, realizando-se uma destilação fracionada, a partir dos resíduos enviados dos laboratórios de patologia da universidade. O método já foi implementado no CGTRQ e cerca de 200L de xilol já retornaram para os laboratórios geradores a fim de serem reutilizados, e teve-se um *feedback* positivo em relação à qualidade do produto recuperado. Hoje o resíduo de xilol já tem sua maior parte recuperada evitando gastos com o descarte e gastos com a compra de solvente virgem. O resíduo de água e etanol que não foi possível recuperar com os métodos aplicados neste trabalho é solúvel em água e se enquadra nos rejeitos aquosos, diminuindo também o valor de descarte deste resíduo para menos de um real, para o volume recuperado neste trabalho. Ainda não realizou-se estudos sobre o resíduo sólido no fundo do balão de destilação, porém este é descartado como resíduo sólido ao invés de misturado nos halogenados para incineração.

4.3. RESÍDUOS PROVENIENTES DE EMPRESAS

O CGTRQ além de realizar o gerenciamento e tratamento de resíduos internos da Universidade, ainda tem parcerias para recolher e dar correto encaminhamento a resíduos de outros centros de ensino médio, como institutos

federais, alguns colégios que possuem curso técnico em química e inclusive alguns centros universitários. Isto só ocorre quando estes locais aceitam seguir os procedimentos de descarte conforme exigido pelo CGTRQ.

Algumas empresas que se adequam às normas e exigências do CGTRQ também podem se conveniar com o mesmo, visto que dependendo da empresa, poderiam dispender mais dinheiro criando uma sistemática de descarte própria do que trabalhar em parceria com o CGTRQ, evitando assim autuações e multas devido a descartes incorretos por meios próprios, visto que as leis nesta área são muito rígidas. Essas parcerias são muito positivas para o CGTRQ, pois trazem recursos, além de ser o cumprimento do papel social da Universidade.

Em geral, as características dos resíduos produzidos por empresas se diferenciam muito dos resíduos provenientes da pesquisa e ensino na Universidade, visto que estes últimos possuem grande variedade de resíduos em pequenas quantidades em comparação às empresas que produzem grandes quantidades de poucos tipos de resíduos.

Por este motivo, empresas possuem um grande potencial de geração de resíduos classificados como SOPP para os quais podem ser criados métodos de recuperação. No entanto, o mercado vem sofrendo uma sensível mudança, nas últimas décadas, tornando-se cada vez mais competitivo e, por consequência, mais exigente. Desta maneira, o conceito de Qualidade tornou-se mais aparente, por ser uma forma de diferenciar e destacar os produtos e serviços neste mercado cada vez mais agressivo. Neste sentido, sem a implementação e certificação de um Sistema de Gestão de Qualidade como o de Boas Práticas no Laboratório (BPL) ou ISO/IEC 17025 ou 14000, várias empresas podem não aceitar de volta o solvente recuperado pelo Centro.

A implantação de um sistema de qualidade é muito trabalhosa e a equipe do CGTRQ é pequena. No IQ temos já o exemplo do CECOM que implantou a ISO 17025 e o processo para receber a acreditação durou cerca de 10 anos. Por isso existe a ideia de implementar o processo das BPL no laboratório de recuperação de solventes, localizado no CGTRQ, pensando em futuramente migrar para um sistema de qualidade mais complexo como a ISO 9000 ou inclusive as ISO 14000 e 17025, com o intuito de não apenas recuperar os

solventes provenientes de empresas, mas poder oferecer de volta o produto da recuperação.

4.3.1. Hexano

Mensalmente, o CGTRQ recebe de uma empresa uma média de 20 litros de resíduo de hexano utilizado para a extração de óleos e graxas. Visto que os produtos que são de interesse da empresa são obtidos evaporando o solvente no qual este produto está dissolvido em um equipamento de evaporador rotatório, o resíduo de hexano que chega ao Centro já possuía uma aparência boa, incolor, sem odores anormais em relação ao mesmo tipo de resíduo gerado em laboratórios de pesquisa.

Assim, procedeu-se a realização de uma destilação em pequena escala para tomar conhecimento do resíduo de trabalho, bem como para garantir a retirada de qualquer impureza mais leve ou pesada que pudesse destilar na cabeça ou cauda da destilação, respectivamente.

Partiu-se de 22,4g (35mL) de resíduo de hexano e recolheu-se quatro frações, realizando trocas conforme a destilação estabilizava em alguma temperatura específica e/ou o frasco de recolhimento enchia totalmente. A primeira fração apresentou massa de 3,7g e foi recolhida desde as primeiras gotas da destilação em 56°C até estabilizar em 64°C. A fração 2, inclui a faixa de 64°C e 66°C tendo sido recolhidos 10,5g do destilado. A fração 3, apenas contém solvente destilado em 66°C e possui massa de 4,4g. A última fração, de massa 1,1g, inicia com a destilação em 66°C até haver decréscimo da temperatura da destilação indicando o fim do processo.

Todas as amostras foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, que não demonstrou diferenças entre as frações nos espectros de IV. O espectro possui poucas bandas, como se pode observar na Figura 22, muito característico de hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos. Observa-se que não aparecem bandas acima de 3000cm^{-1} , ou seja, os estiramentos C-H são apenas de carbonos sp^3 . Em 1460cm^{-1} observa-se uma banda de vibração do tipo tesoura seguida por outra banda em 1379cm^{-1} referente à vibração do tipo rotação. Com base nos pontos de ebulição da destilação e de posse dos

espectros das frações comparando com a literatura foi possível inferir que as frações são de diversos isômeros de hexanos e, portanto, poderia ser realizada uma destilação em grande escala sem necessidade de separar várias frações de destilação.

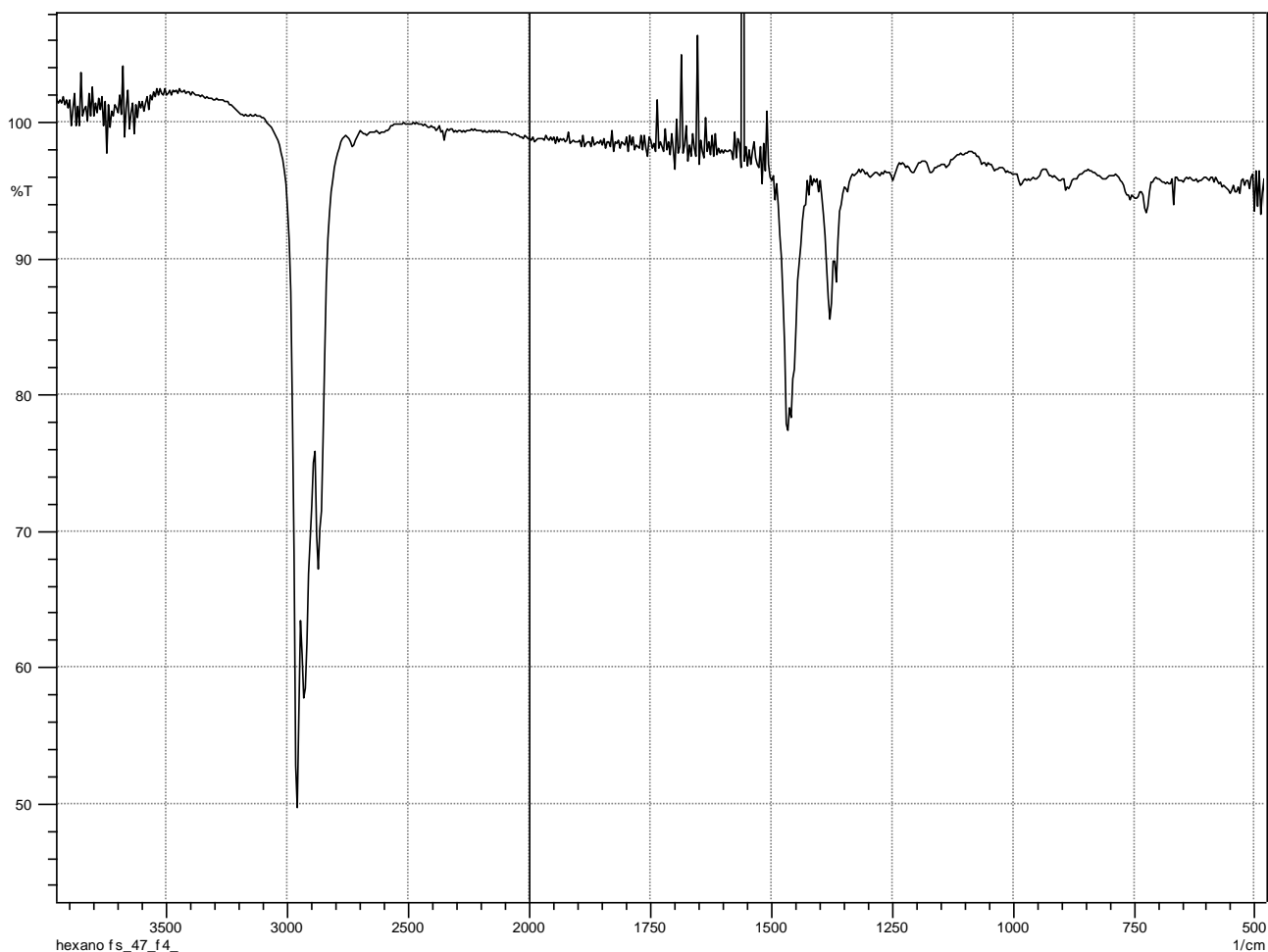


Figura 22 –Espectro de IV da fração 4 da destilação de resíduo de hexano proveniente de empresa.

Para a grande escala, utilizou-se o destilador semiautomático *spinning-band* onde foi carregado 3,13kg (5L) do resíduo no balão de destilação. A destilação foi realizada obtendo-se apenas uma fração de massa 2,94kg destilando na faixa de 62,5°C a 69,8°C.

O solvente destilado foi analisado desta vez por infravermelho (Figura 23) e também via cromatografia gasosa com coluna apolar RTX-5 (Figura 24) e pôde-se observar que não foi detectado nenhum outro tipo de impureza junto do

hexano destilado, onde foram encontrados apenas os vários isômeros de hexano que destilam dentro da faixa de destilação realizada.

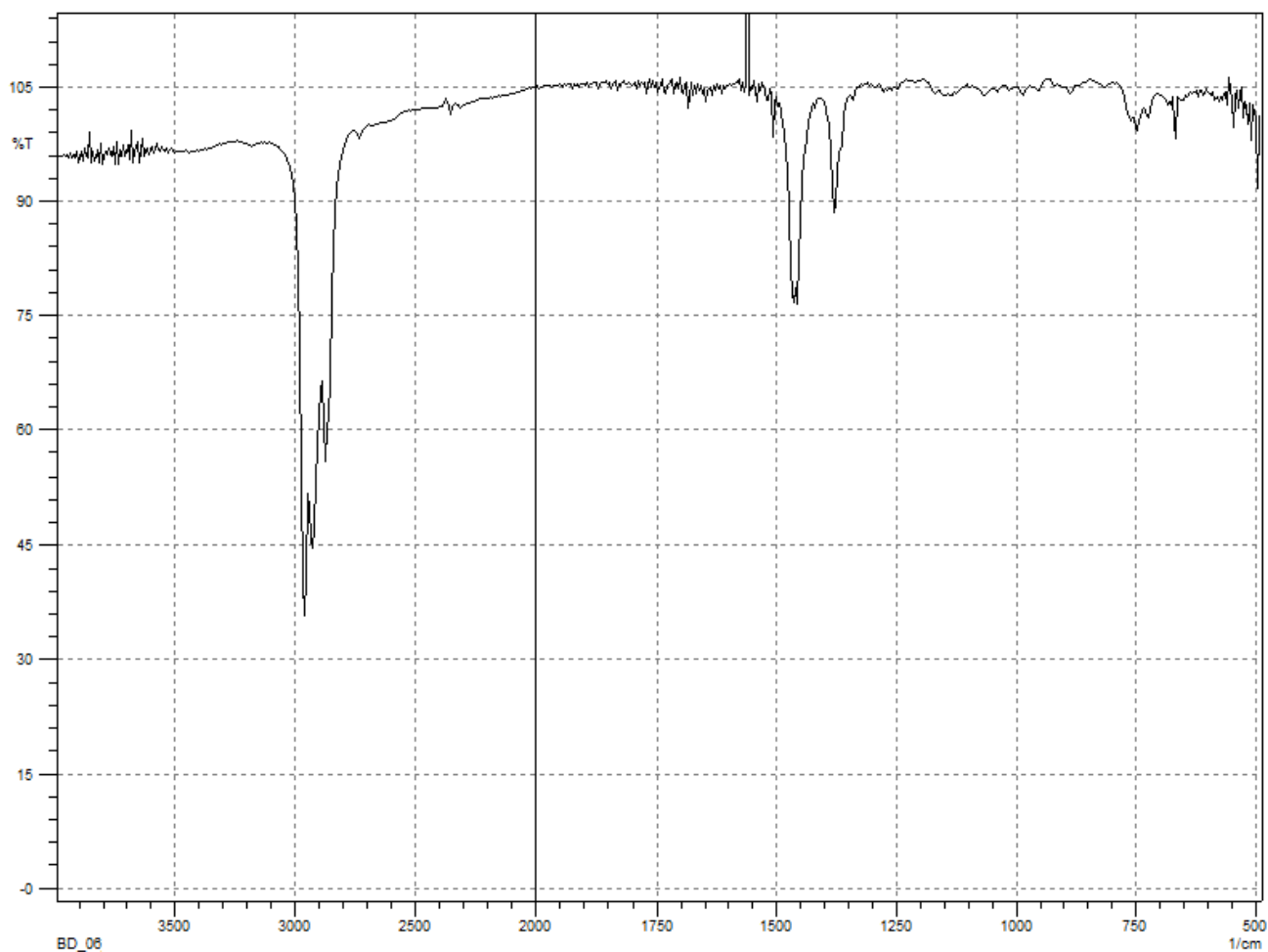


Figura 23 –Espectro de IV da destilação de resíduo de hexano proveniente de empresa em grande escala.

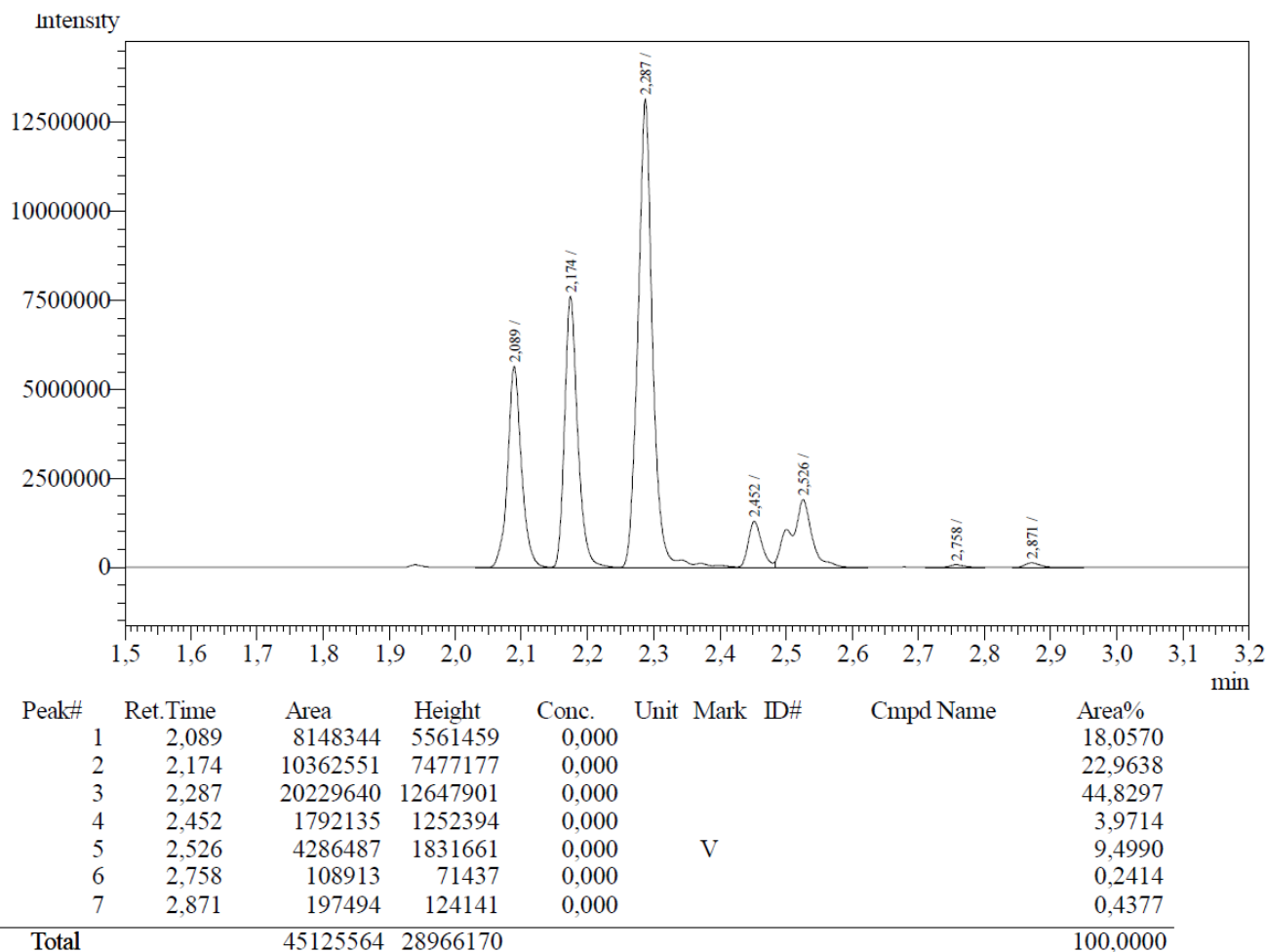


Figura 24 –Cromatograma do hexano recuperado usando coluna apolar RTX-5

Com estes resultados, é possível concluir que foi criado um método que recupera 94% de hexano proveniente de uma empresa conveniada ao CGTRQ. Este hexano possui alto grau de pureza, sem levar em conta a mistura isomérica, e está sendo utilizado pelo próprio grupo de pesquisa. Comparativamente com outros hexanos comprados pelo IQ existem poucas diferenças, variando apenas as proporções de isômeros, o que não influencia no uso geral do solvente.

Para a grande escala realizada neste trabalho, partindo de 3,13kg (5L), o custo para o correto descarte conforme realizado hoje pelo CGTRQ seria de R\$10,33 misturando este resíduo com outros resíduos orgânicos não-halogenados e enviando para o co-processamento. O valor gasto na recuperação foi de R\$ 10,78 mais R\$ 5,21 para análise de cromatografia gasosa, totalizando R\$ 15,99 para recuperação de 2,94kg (4,49L) de uma mistura

isomérica de hidrocarbonetos alifáticos do hexano, rendimento de 94% em massa. Apesar de haver R\$ 5,66 de diferença entre o descarte e a recuperação, se for levado em conta que o solvente virgem é comprado pelo IQ por R\$27,00/L existe valorização do resíduo permitindo o pagamento de todo o processo.

Tabela 8 – Análise de custos do hexano de empresa

<u>Gasto evitado com o descarte</u>	<u>R\$10,33</u>
<u>Gasto evitado com a recompra</u>	<u>R\$121,23</u>
<u>Gasto para recuperar</u>	<u>-R\$15,99</u>
<u>Ganho dado à UFRGS por meio do processo</u>	<u>R\$115,57</u>

Idealmente, a proposta seria retornar o solvente ao laboratório de origem, porém visto que é uma empresa externa à Universidade, sem a existência de um Programa de Gestão de Qualidade pelo laboratório de recuperação de solventes, algumas empresas não têm desejo de receber de volta seu resíduo recuperado. Sendo assim, este material recuperado, pode ser futuramente disponibilizado para uso interno da Universidade, como está sendo já utilizado pelo próprio laboratório do CGTRQ.

4.3.2. Clorofórmio

O CGTRQ recebeu aproximadamente 5L de resíduo de clorofórmio misturado com uma fase aquosa, a qual possuía sólidos suspensos, contudo a fase orgânica era incolor e não mostrava nenhuma impureza visível a olho nu. Verteu-se o excesso de fase aquosa para outro recipiente e com o auxílio de uma pipeta volumétrica retirou-se uma alíquota da fase orgânica para realizar as destilações em pequena escala.

Realizou-se uma destilação em pequena escala utilizando 224,2g (150mL) do resíduo orgânico recolhendo em 3 frações de acordo com as faixas de temperatura e a necessidade de troca de frasco. A fração 1 contém 22,2g de massa destilando desde a primeira gota em 54°C, estabilizando em 59°C até chegar em 60°C. A segunda fração se refere apenas ao destilado em 60°C, possuindo massa de 68,1g. A terceira e última fração continuou destilando apenas em 60°C até encerrar a destilação, possui massa de 129,5g.

Todas as frações foram analisadas por cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho. O cromatograma não demonstrou nenhuma impureza nas amostras destiladas em nenhuma fração, tendo todos o mesmo aspecto como demonstrado pela Figura 25 com apenas um pico com tempo de retenção de 7,0 min que confere com o tempo de retenção do clorofórmio P.A. nas mesmas condições de análise. No espectro de IV (Figura 26) é possível observar o estiramento de C-H do clorofórmio em 3018 cm^{-1} e do C-Cl em 770 cm^{-1} bem como seu primeiro *overtone* em 1540 cm^{-1} e ainda se observa outro *overtone* da banda de torção C-H de 1215 cm^{-1} que aparece em por volta de 2400 cm^{-1} . Estes valores conferem com os infravermelhos de clorofórmio encontrados na literatura.

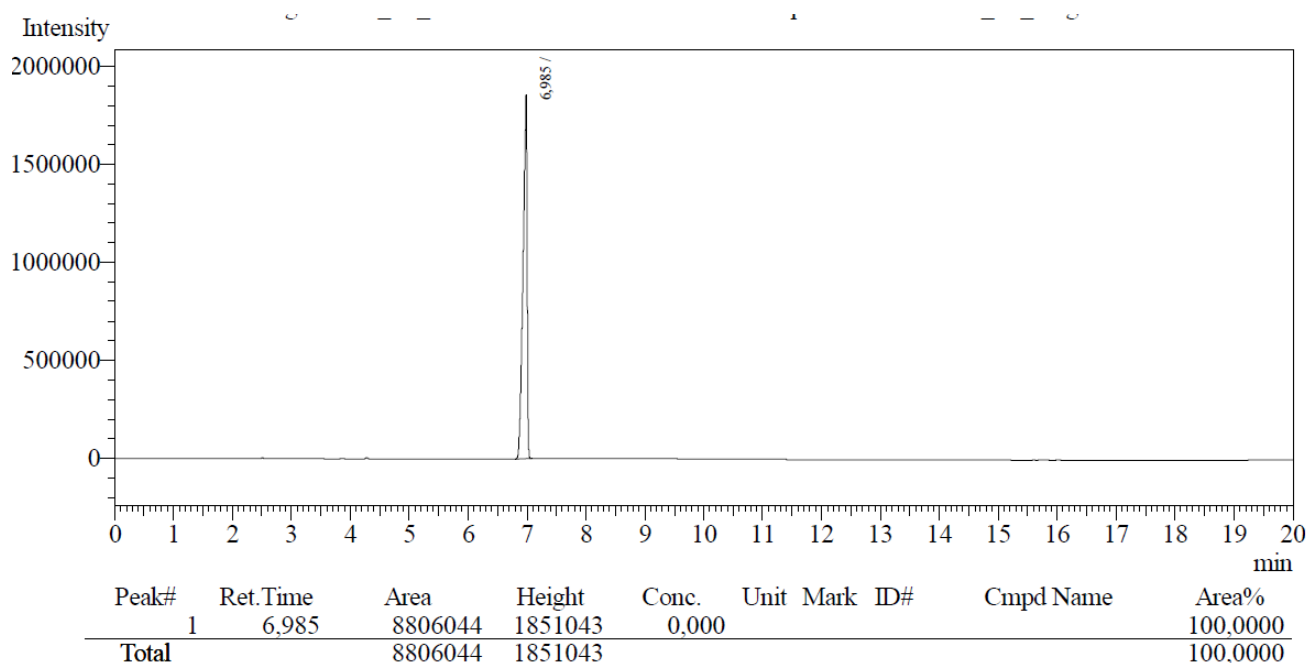


Figura 25 –Cromatograma do clorofórmio recuperado usando coluna polar RTX-WAX.

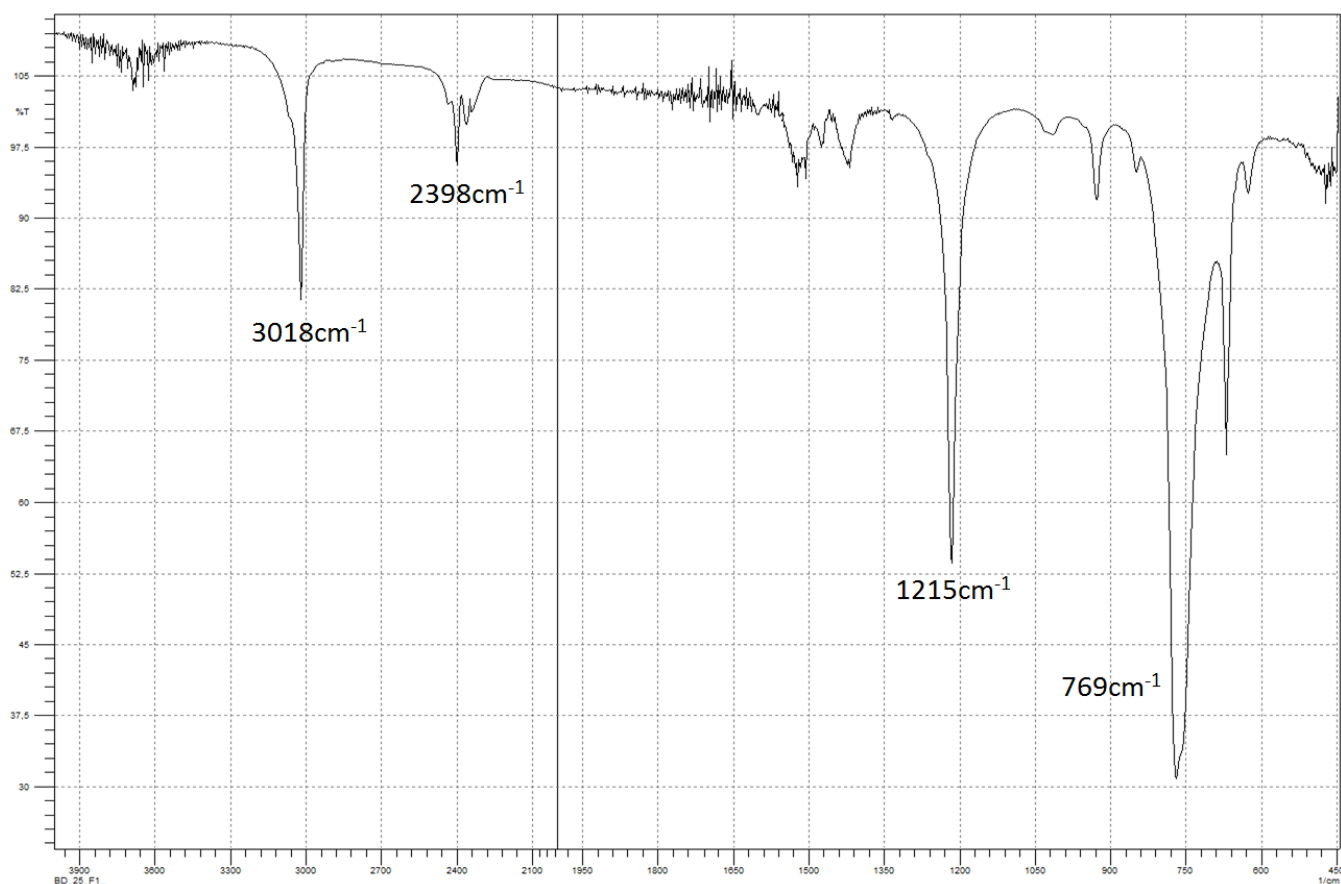


Figura 26 –Espectro de IV da primeira fração da destilação do resíduo de clorofórmio

A destilação em pequena escala possui apenas como gastos diretos gerados a energia elétrica da placa de aquecimento e água corrente do condensador. Como não foi recolhida a água utilizada nas destilações para adicionar o valor nos gastos, será utilizado nos cálculos apenas os valores referentes à placa de aquecimento além de gastos com reagentes utilizados em pré-tratamentos e análises realizadas.

Para a pequena escala realizada neste trabalho, partindo de 224,2g (150 mL), foi gasto R\$ 0,41 para a destilação, levando-se apenas em conta para o cálculo o gasto de energia da placa de aquecimento, e R\$ 15,63 para as 3 análises via cromatografia gasosa totalizando R\$ 16,04 para recuperação de 148,5mL, 98% em massa de clorofórmio do resíduo orgânico enviado pela empresa. Com base nestes dados, é possível supor que para a destilação de 1L seriam gastos cerca de R\$ 2,76 na destilação enquanto poderia ser realizada apenas uma análise no cromatógrafo custando R\$ 5,21, totalizando R\$ 7,97.

Estes dados são muito promissores visto que apesar do processo realizado para recuperar o clorofórmio para 150mL tenha sido maior que o gasto de descarte, o custo ao realizar a destilação em grande escala teoricamente deve ser minimizado, a comparação pode ser observada na Tabela 9 a seguir. Os testes em grande escala com esta amostra devem ser realizados em breve visto que os resultados em pequena escala foram muito satisfatórios.

Tabela 9 – Análise de custos clorofórmio de empresa

	Valor para 150mL de resíduo	Valor supondo recuperação de 1L de solvente
Gasto evitado com o descarte	R\$0,76	R\$5,21
Gasto evitado com a recompra	R\$3,90	R\$26,00
Gasto para recuperar	-R\$16,04	-R\$7,97
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	-R\$11,38	R\$23,44

4.4. ACETONA

O CGTRQ recebe de vários laboratórios da UFRGS, quantidades diferentes de SOPPs de acetona, que são armazenadas em um mesmo tambor de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de 200L até ser completado o volume, e logo, os mesmos são encaminhados para possível purificação.

Realizou-se destilações em microescala a fim de analisar o conteúdo do resíduo para posteriormente criar-se um método de purificação. Obteve-se 4 frações diferentes, que foram analisadas por cromatografia gasosa com a coluna RTX-5, apolar. Observou-se que nas frações haviam diferentes quantidades de acetona, metanol, etanol entre outras impurezas. À medida que aumentava a temperatura da destilação das frações a quantidade de acetona diminuía e a de etanol aumentava, como observa-se no cromatograma a seguir (Figura 27). Neste exemplo, a faixa de temperatura foi de 57 a 60°C com 0,60% de área para o pico do metanol, 6,67% para o pico de etanol e 86,09% para pico da acetona, atribuições confirmadas por co-injeção.

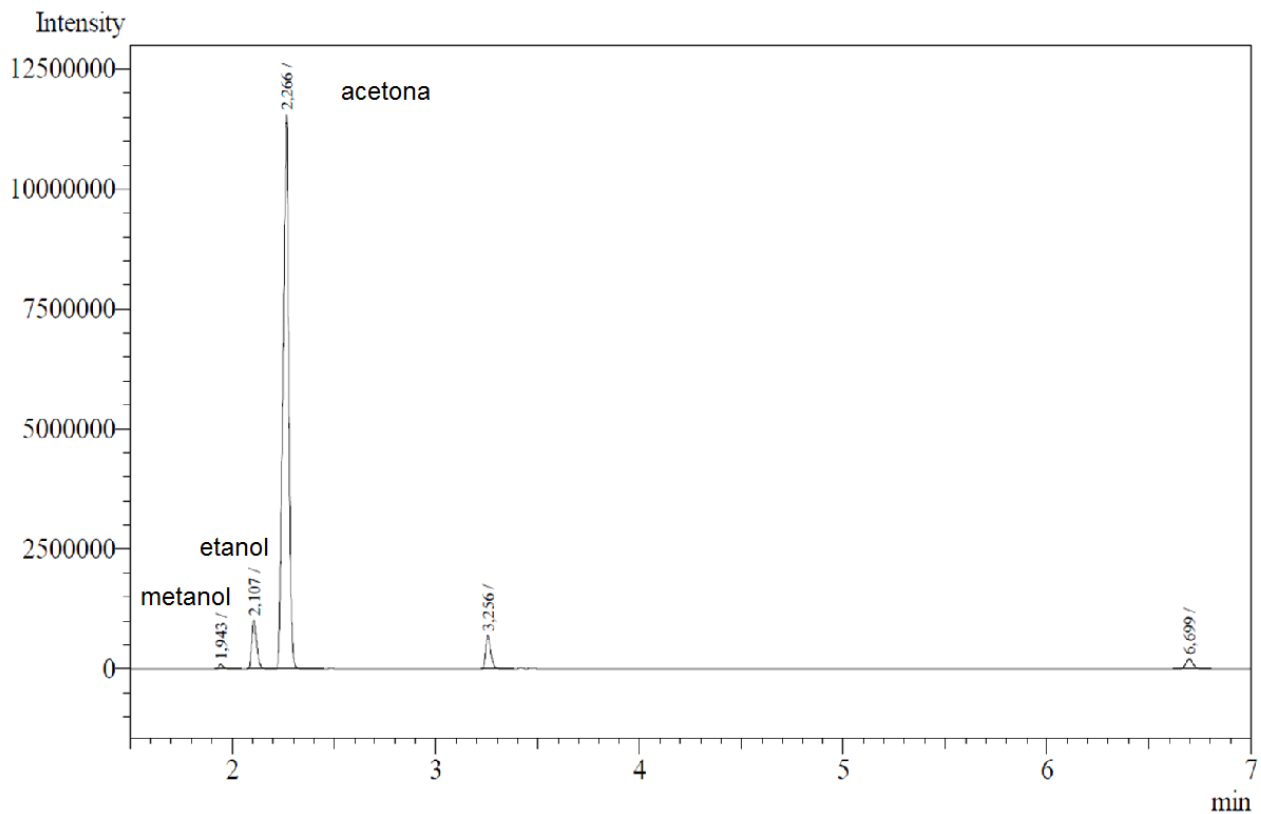


Figura 27 –Cromatograma típico das destilações de acetona.

Na Figura 28 observa-se o cromatograma da última fração (fração 4) da mesma destilação piloto, onde pode-se constatar o aumento da proporção de etanol e a diminuição da de acetona. Nesta fração a temperatura variou em torno de 73°C até cair de volta a 61°C onde se encerrou a destilação, e 3,85% de área do pico do metanol, 90,65% do pico do etanol e 5,52% do pico de acetona.

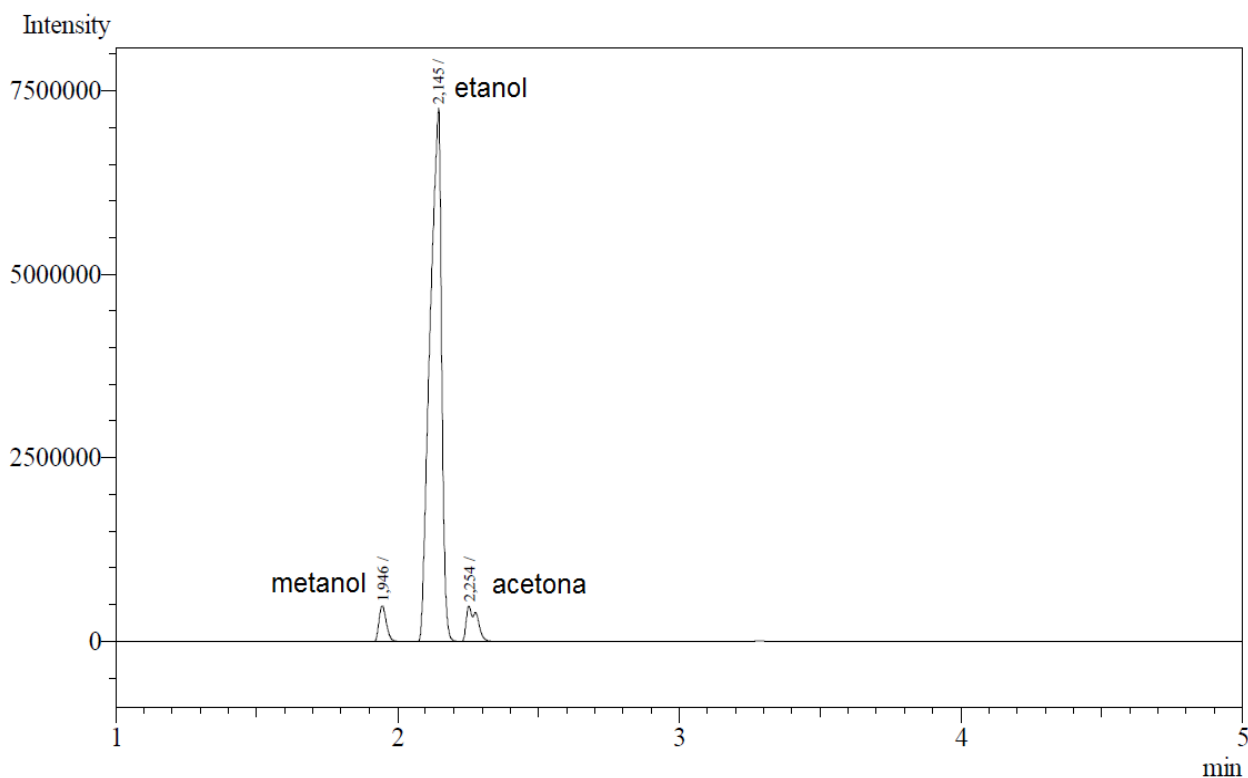


Figura 28 –Cromatograma da fração 4 da destilação do SOPP de acetona

Foram analisadas no cromatógrafo amostras de acetona P.A, etanol P.A e metanol P.A, que serviram como padrões para as co-injeções e confirmação da atribuição dos picos das amostras de SOPPs de acetona.

Com estes resultados concluiu-se que não é viável a recuperação do SOPP de acetona, pois há possivelmente formação de azeótropo de acetona com metanol, e como o metanol é tóxico, este resíduo destilado não é adequado nem para ser utilizado como solvente de lavagem ou outro fim em que não houvesse necessidade de pureza maior. Obteve-se uma média ponderada de acetona na amostra de 55%, sendo o restante impurezas, incluindo o metanol. Se fosse apenas uma mistura de acetona com etanol, poderia ser reutilizado como solvente para lavagens de vidrarias nos laboratórios de origem, porém como é muito difícil separar o metanol da acetona, resolveu-se descontinuar o trabalho com este resíduo de acetona.

Desta forma é importante que o CGTRQ desenvolva, como solução para este problema, um trabalho de conscientização com os laboratórios que enviam esses SOPPs, a fim de evitar a mistura de muitos outros solventes orgânicos com a acetona, e, assim viabilizar a recuperação de acetona, que deste modo

poderia voltar aos laboratórios de origem como acetona de lavagem ou mesmo como solvente para outros fins.

4.5. MISTURA DE ACETATO DE ETILA E HEXANO

Cromatografia é uma técnica analítica comumente usada para separar uma mistura de substâncias químicas em seus componentes individuais, de modo que os componentes individuais possam ser cuidadosamente analisados. Há diversos tipos de cromatografia, como cromatografia líquida, cromatografia gasosa, cromatografia iônica, cromatografia de afinidade, mas todos estes tipos empregam os mesmos princípios básicos⁸¹.

A mistura é dissolvida em um fluido chamada de fase móvel (eluente – solvente ou mistura de solventes que carrega o analito), que é deslocada através de uma estrutura que retém outro material chamado de fase estacionária. Os vários constituintes da mistura atravessam com diferentes velocidades, dependendo da afinidade com a fase móvel e a fase estacionária, ocasionando a separação dos constituintes⁸².

A técnica de cromatografia em coluna é uma técnica de separação que quase todo químico orgânico e bioquímico é muito familiarizado, realizando rotineiramente separações cromatográficas de seus produtos para análise e/ou dar sequência a alguma rota sintética. O método clássico de coluna cromatográfica preparativa geralmente é realizado num tubo de vidro de 5mm a 50mm e de altura de 5cm a 1m com uma torneira ou algum tipo de filtro (como um pedaço de algodão para prevenir a perda de fase estacionária) na parte de baixo da coluna.

Os componentes individuais da mistura são retidos pela fase estacionária diferentemente e separados um dos outros enquanto correm com diferentes velocidades através da coluna arrastados por um eluente. Diversas frações devem ser recolhidas da fase móvel, após a passagem pela coluna, para analisar se o produto de interesse já eluiu.

A mistura de acetato de etila e hexano é muito utilizada como eluente em colunas cromatográficas em laboratórios de síntese orgânica na UFRGS, sendo gerado por vezes, um volume de cerca de 4 litros da mistura por semana pelos mesmos. Como essa mistura forma um azeótropo a 65°C, a separação por completo da mistura é difícil de realizar e provavelmente não seria viável economicamente.

Contudo, como citado anteriormente na sessão 1.5, o recuperador pode não ter que restaurar o solvente com as mesmas especificações que o material virgem contanto que o solvente recuperado satisfaça a necessidade do próximo usuário em potencial. Visto que o objetivo deste trabalho é devolver o solvente recuperado ao laboratório de origem, percebeu-se que se porventura fosse alcançada a separação completa da mistura de acetato de etila e hexano, futuramente estes dois solventes puros seriam misturados novamente para realização de uma nova coluna.

Com base neste pensamento, a maneira mais viável para se realizar a reutilização desses solventes, seria criar um método de determinação da composição da mistura, uma vez que os laboratórios sabendo esta proporção poderiam utilizar essas misturas já prontas e/ou ajustar a concentração adicionando hexano ou acetato de etila conforme a necessidade.

Com objetivo de ter um resultado preciso, idealizou-se criar um método de determinação da concentração da mistura por meio de análises com cromatografia gasosa, porém devido a diferentes compostos orgânicos queimarem diferentemente gerando fatores de resposta diferentes, não é possível determinar a concentração apenas comparando a relação das áreas dos hidrocarbonetos com o éster.

Para realizar a determinação da fração molar da mistura binária, elaborou-se padrões com concentrações de 0% a 100% de acetato de etila em hexano em intervalos de 10% e injetou-se no cromatógrafo gasoso. Utilizando uma coluna apolar RTX-5 obteve-se uma boa separação da mistura de hexanos, porém o pico do acetato de etila se sobrepõe a um dos picos do hexano impossibilitando a utilização das áreas dos picos para quantificar a concentração da mistura.

Modificando-se para uma coluna polar RTX-WAX, o hexano passa a ter um curto tempo de retenção não apresentando uma boa resolução entre os picos dos diferentes hexanos isoméricos, entretanto o acetato de etila apresenta uma boa separação em relação ao solvente apolar, como pode ser observado na Figura 29.

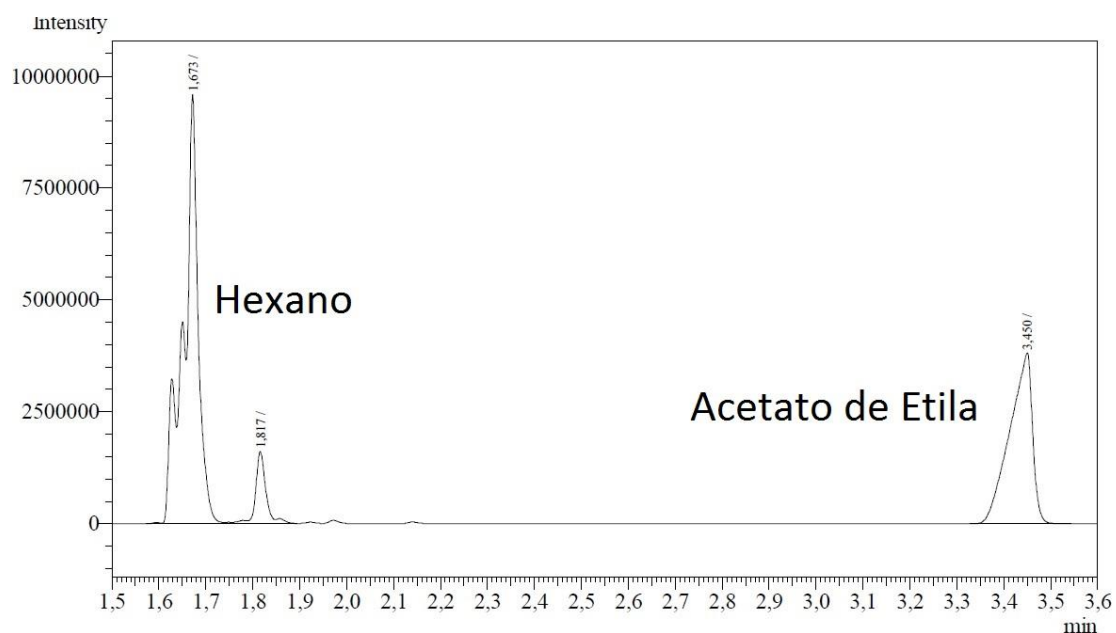


Figura 29 – Cromatograma da mistura 50% de acetato de etila em hexano utilizando uma coluna polar.

Tomando como base a área do pico de acetato de etila em relação à área de todos os picos nos cromatogramas nas das amostras padrões foi traçada uma curva (Figura 30) que, por regressão quadrática levou a uma equação que consegue explicar os valores observados na análise, com um R^2 muito adequado.

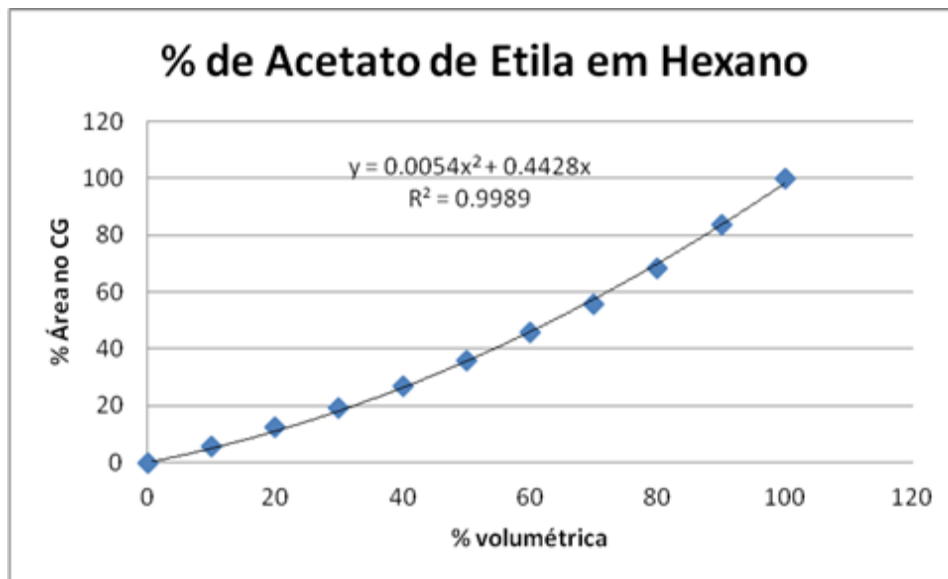


Figura 30 – Gráfico contendo curva padrão da porcentagem volumétrica de acetato de etila em hexano, relacionada com a área dos picos no CG.

Para validar a curva de calibração, preparou-se amostras cujas concentrações eram 23, 55 e 78% de acetato de etila em hexano, sendo que foi utilizado para fazer as amostras controle acetato de etila P.A. e um hexano destilado que fora recuperado anteriormente (Amostras 1), ver seção 4.3.1, e o mesmo acetato de etila com hexano comercial (Amostras 2). Analisando os cromatogramas das amostras, pôde-se perceber que os perfis cromatográficos dos hexanos eram um pouco diferentes do hexano recuperado no qual se havia feito os padrões.

A seguir se encontra um exemplo dessa diferença de perfil cromatográfico, no qual a Figura 31 representa o cromatograma da amostra recebida de um dos laboratórios da UFRGS e na Figura 32, o da amostra oriunda de empresa externa à UFRGS, que servira para a padronização.

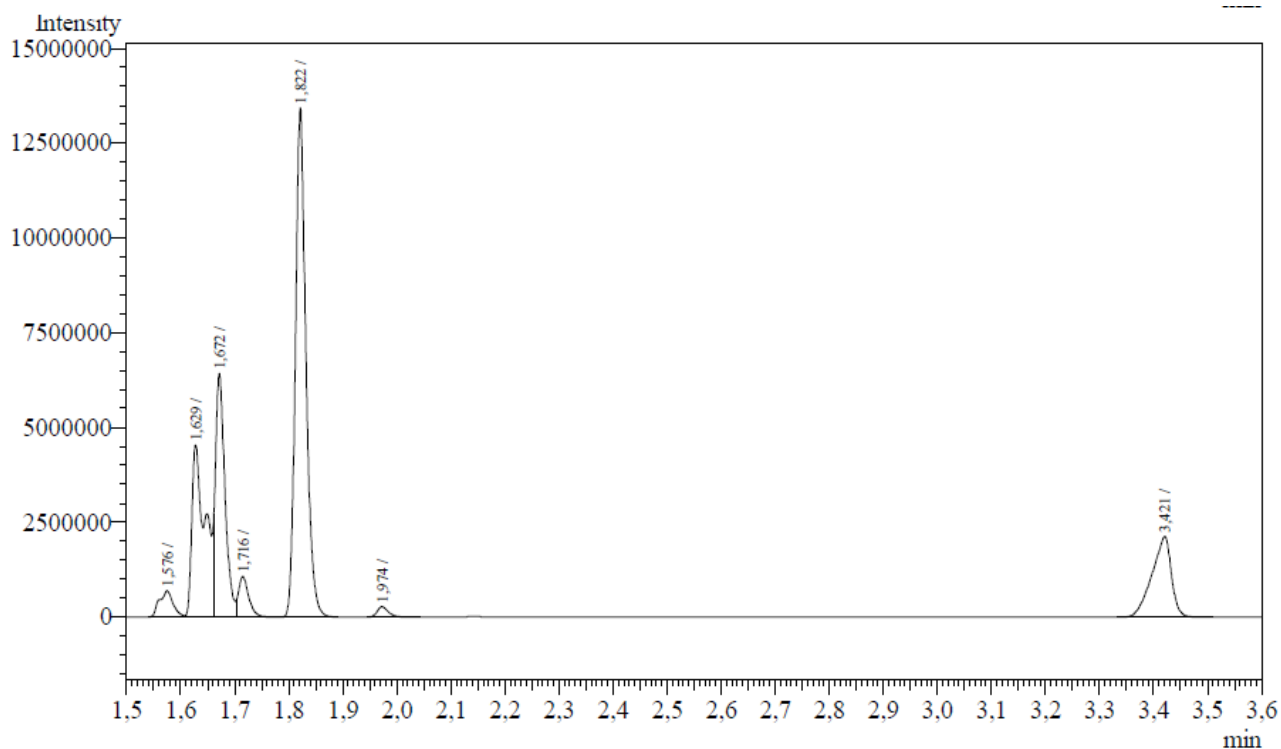


Figura 31 – Cromatograma da amostra de concentração 23% de acetato de etila em hexano, utilizando hexano P.A. de um dos laboratórios da UFRGS.

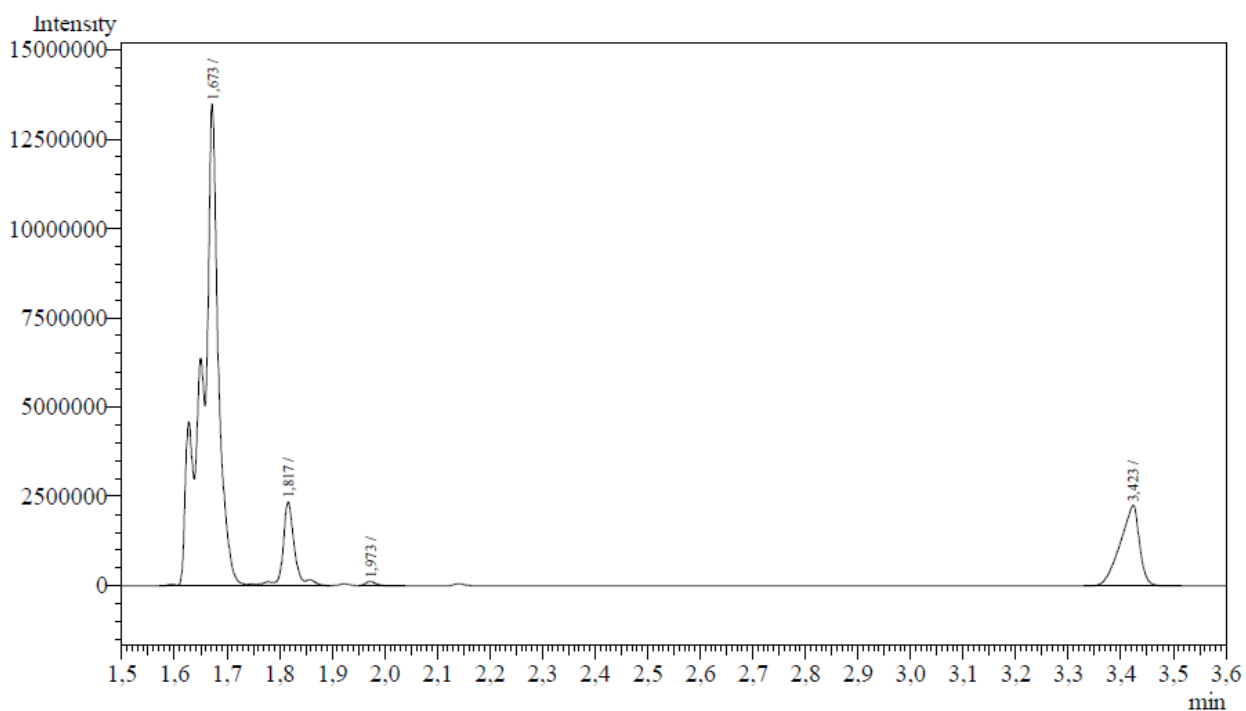


Figura 32 – Cromatograma da amostra de concentração 23% de acetato de etila em hexano, em que se utilizou hexano recuperado de empresa externa à UFRGS.

Na Figura 33 pode-se ver melhor essa diferença de perfil cromatográfico dos hexanos, sendo o cromatograma do hexano recuperado da empresa externa em preto e a sobreposição do hexano do laboratório da UFRGS em rosa.

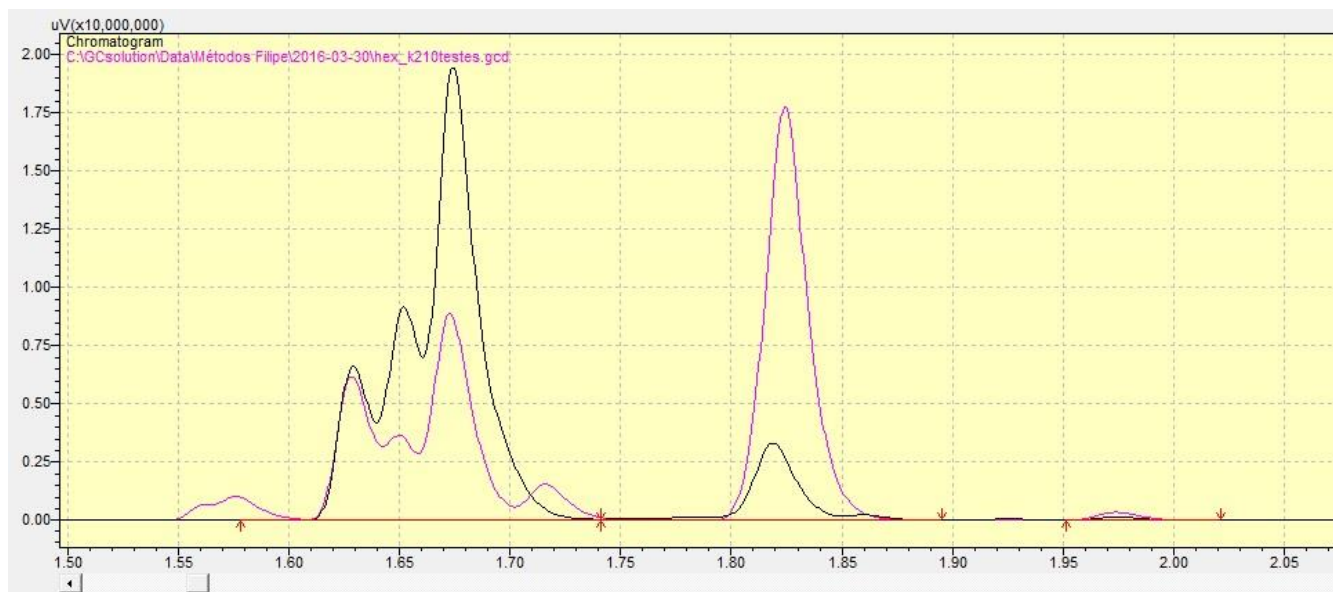


Figura 33 – Sobreposição dos cromatogramas dos dois hexanos trabalhados.

Os resultados das comparações dos testes da curva de calibração foram satisfatórios e se encontram abaixo na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados da validação da curva de calibração dos padrões de acetato de etila em hexano

Amostra	% área AcOEt do CG	% calculada AcOEt pela curva (concentração)	Diferença % medida
23% de AcOEt em hexano comercial	14,25	24,73	+1,73
23% de AcOEt em hexano recuperado	14,60	25,21	+2,21
55% de AcOEt em hexano comercial	39,72	54,06	-0,94
55% de AcOEt em hexano recuperado	40,90	56,16	+1,16
78% de AcOEt em hexano comercial	65,50	76,52	-1,48
78% de AcOEt em hexano recuperado	67,32	77,95	-0,05

Poder-se-ia supor que a diferença de perfil cromatográfico fosse resultado da destilação realizada para recuperar o hexano, porém foi constatado que o perfil não se modifica analisando antes e depois de uma destilação. A explicação para a diferença deve vir do fato de que os hexanos são obtidos principalmente por refino de petróleo bruto. Sua composição exata de fração depende em grande parte da fonte do óleo e das restrições do refino e o produto industrial geralmente é a fração que destila entre 65-70°C.

Vemos pela Tabela 10 que a análise em CG mostrou composições apenas levemente diferentes das medidas padrão, validando a curva de calibração. Tendo em vista a reutilização em novas colunas cromatográficas, o desvio de até 3% da concentração medida não deve influenciar muito no processo e, portanto, a curva foi validada. Além do mais, com base na observação da coluna da tabela de diferença medida em percentual é possível validar a utilização da curva para misturas de hexanos com perfis cromatográficos diferentes, visto que as diferenças de erros entre as amostras de mesma concentração não são significativas para a determinação da concentração pelo método criado.

Com o objetivo de tornar o método de quantificação acessível para outros laboratórios em relação a equipamento utilizado bem como mais barato e com menos gastos de recursos como energia e gases do cromatógrafo, houve ainda a tentativa de criar um método de quantificar a concentração de acetato de etila em hexano pela análise do índice de refração da mistura.

Os mesmos padrões injetados no cromatógrafo a gás foram utilizados para a medida dos índices de refração. Nos resultados das medidas de índice de refração, se observa que à medida em que aumenta a concentração de acetato de etila (acima de 50% de acetato de etila em hexano), torna-se mais difícil a determinação de sua concentração pelo índice de refração, pois este quase não varia, o que diminui a precisão da medida. Os valores de índice de refração foram devidamente corrigidos com a temperatura. Contudo, este método pode ainda ser aprimorado, desde que disponha de um refratômetro digital, que permita a leitura do índice de refração com mais precisão, equipamento este que não se dispõe no IQ por enquanto.

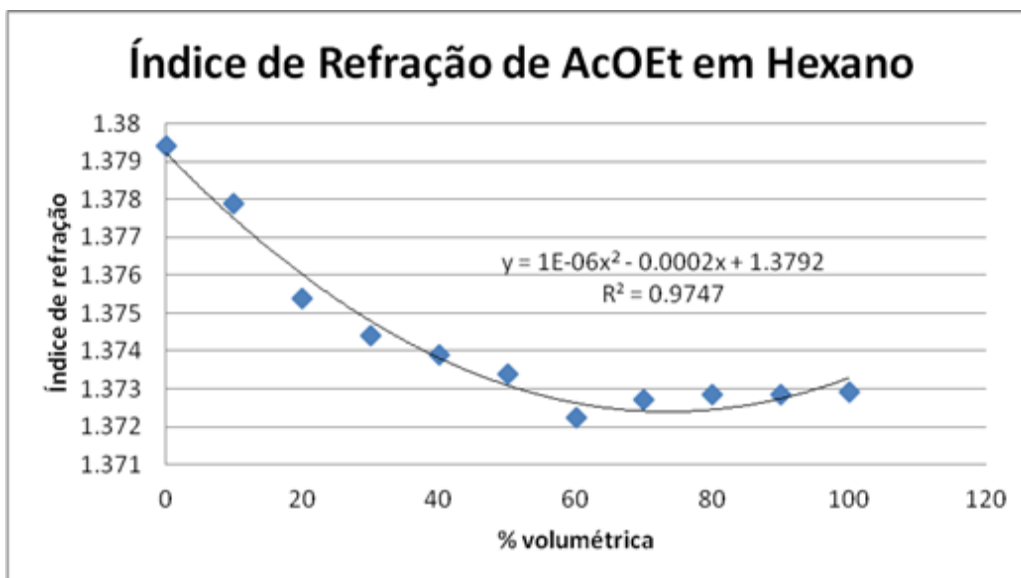


Figura 34 – Gráfico contendo curva padrão do % de acetato de etila em hexano, em relação ao índice de refração.

Após a plotagem da curva de calibração, partiu-se para a criação de um método para recuperar o resíduo enviado pelos laboratórios. Em pequena escala, destilou-se uma alíquota de 124,41g (150mL) de resíduo de hexano e acetato de etila proveniente de colunas cromatográficas e foram obtidas seis frações, cujos dados foram descritos na Tabela 11 abaixo. Todas as frações foram analisadas via cromatografia gasosa indicando basicamente conter apenas a mistura de hexano e acetato de etila. De posse dos cromatogramas, a porcentagem de acetato de etila na amostra foi aplicada na equação da curva obtida anteriormente quantificando assim a concentração volumétrica de acetato de etila em cada fração, também descrito na Tabela 11. Foi recuperado e quantificado 88,5% em massa do resíduo enviado ao CGTRQ.

Tabela 11 – Frações recolhidas na destilação do resíduo de acetato de etila em hexano

Amostra	Temperatura de destilação (°C)	Massa do destilado (g)	Concentração de AcOEt calculado pela equação
Fração 1	41-58	13,0531	33,87%
Fração 2	58-65	26,0134	43,50%
Fração 3	65-71	20,0793	61,78%
Fração 4	71-74	21,2919	91,53%
Fração 5	74-75	18,7826	100%
Fração 6	75	10,8505	100%

Analisando os dados da Tabela 11 é possível observar que há um acréscimo nas proporções de acetato de etila em hexano conforme a temperatura sobe na destilação, indicando que o azeótropo destila até o ponto de restar apenas acetato de etila na amostra. Seria possível haver separação destas frações mais apolares ou polares para que laboratórios pudessem retirar conforme fosse sua necessidade, contudo isto não é uma alternativa boa para o CGTRQ, pois teria que lidar com vários recipientes de diversas concentrações da mistura ocupando espaço físico inexistente para este propósito, além de gerar mais gastos com análises.

Com base nos dados da pequena escala realizada, decidiu-se por não destilar em várias frações de concentrações diferentes de mistura. O processo de destilação deveria apenas ser utilizado como método de purificação para retirada de compostos mais leves ou pesados que possam estar presentes no resíduo.

Para a grande escala foi realizado a destilação no *spinning band*. Partindo-se de 4,36kg (5L) do resíduo três frações foram obtidas: fração 1 destilou de 56,9°C até 60°C recolhendo 0,335kg, fração 2 destilou de 60,1°C até 75,7°C onde o frasco ficou cheio após recolher 3,50kg e a terceira fração destilou de 75,7°C até a destilação ser encerrada em 76,1°C recolhendo 0,155kg. Todas as frações foram analisadas via cromatografia gasosa apresentando apenas a mistura de hexano e acetato de etila. Utilizando os dados do cromatograma foi possível quantificar a concentração de acetato de etila nas amostras: 37% para fração 1, 58% para fração 2 e 95% para fração 3. Obtendo-se 91,5% de rendimento em massa de mistura de acetato de etila e hexano recuperado e com concentração de acetato e etila quantificado.

Mais duas destilações foram realizadas com resíduos provenientes de outros laboratórios seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente, onde observou-se que a concentração nestes laboratórios era de 40,3% para um e 34% de acetato de etila em hexano em outro, ou seja, a concentração de acetato de etila em hexano varia muito nos laboratórios dependendo do material geral extraído por cada um.

Durante a criação do método os resíduos gerados por cada laboratório retornam para os mesmos geradores, entretanto, pensando no futuro com este método sendo utilizado corriqueiramente pelo CGTRQ, pode ser interessante haver três categorias de mistura recuperada: Mais apolar, com concentrações de acetato de etila de até 40%; intermediário, com concentrações de acetato de etila variando entre 40% e 60%; e mais polar, com concentrações de acetato de etila superiores a 60%. Assim os usuários poderiam retirar a mistura recuperada com concentração mais próxima de seu interesse e corrigir no laboratório a concentração, conforme sua necessidade, visto que estará descrita a concentração do material retirado.

Para a grande escala realizada neste trabalho, partindo de 4,36kg (5L), o custo para o correto descarte conforme realizado hoje pelo CGTRQ seria de R\$ 14,39 misturando este resíduo com outros resíduos não-halogenados e enviando para o co-processamento. O valor gasto na recuperação foi de R\$ 8,72 para a destilação e mais R\$ 5,21 referente a análise por cromatografia gasosa totalizando R\$ 13,93 para recuperação de 3,99kg (4,6L) de mistura de acetato de etila e hexano, rendimento de 91,5% em massa. Neste caso a própria recuperação do solvente se mostra mais viável economicamente do que enviar para o descarte e esta diferença aumenta se for levado em conta que o hexano e o acetato de etila virgem são comprados pelo IQ por R\$27,00/L e R\$ 25,00, respectivamente.

Gasto evitado com o descarte	R\$14,39
Gasto evitado com a recompra*	R\$119,60
Gasto para recuperar	-R\$13,93
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	R\$120,06

*valor calculado para uma mistura 50% acetato de etila e hexano

Concluiu-se que é possível a utilização da curva padrão de acetato de etila em hexano para realizar a quantificação da mistura, independente da procedência do hexano utilizado, em média cerca de 94% em massa da mistura está sendo recuperado de material que anteriormente seria descartado, permitindo a reutilização em novas colunas cromatográficas.

4.6. DICLOROMETANO DE LABORATÓRIO DE PESQUISA

Com base no levantamento de dados sobre os maiores produtores de resíduos nos laboratórios da Universidade e buscando o desenvolvimento de um método de recuperação de solventes halogenados provenientes dos laboratórios de pesquisa do Instituto de Química, escolheu-se um laboratório de síntese orgânica que apenas no ano de 2015 enviara ao CGTRQ 224 litros de resíduos halogenados, sendo em sua grande maioria diclorometano.

Uma reunião foi realizada com os professores responsáveis pelo laboratório, com o convite para auxiliar no projeto de recuperação, explicou-se a necessidade de um correto descarte para evitar a contaminação de resíduos passíveis de recuperação com outros que podem inclusive impossibilitar o processo. Isto se fez especialmente por haver constatado que a maioria dos usuários dos laboratórios da Universidade utiliza o descarte de resíduos halogenados como recipiente inclusive para material desconhecido, visto que este resíduo receberá o processo de destruição mais potente e controlado, incineração.

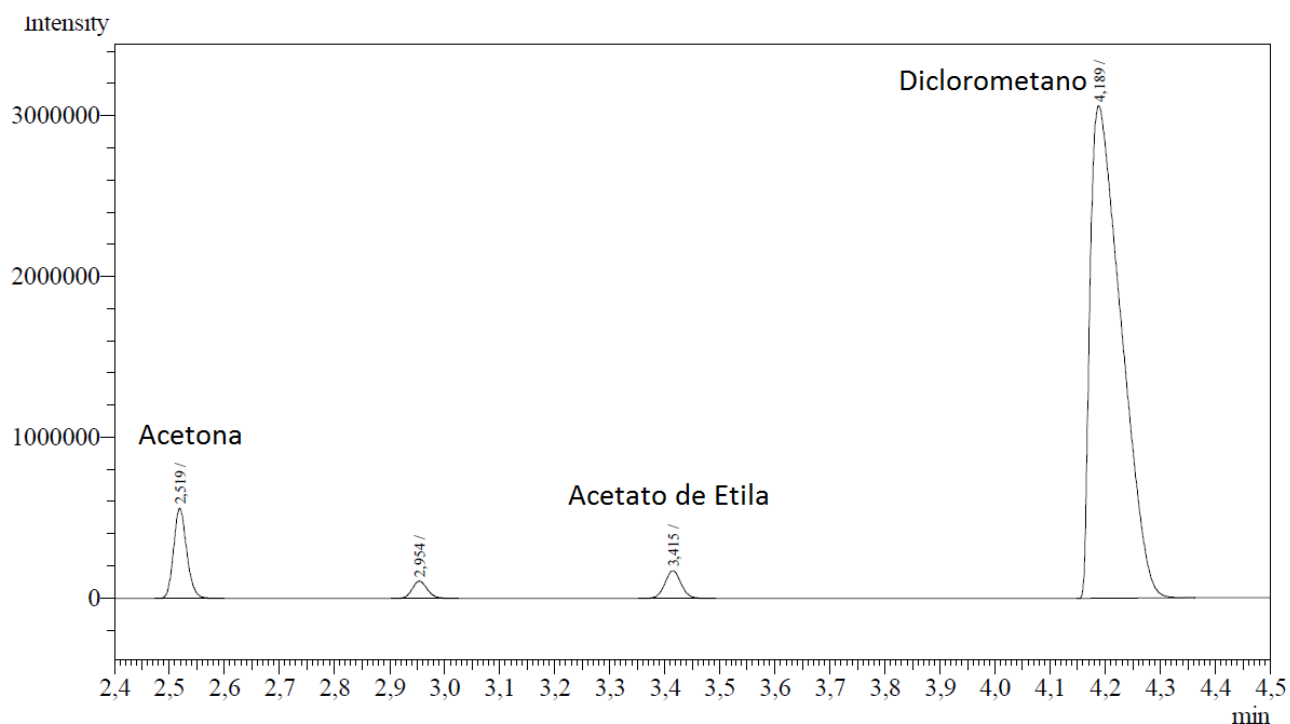
Havendo concordância da parte dos professores responsáveis, foi repassado ao laboratório um recipiente de 5L específico para o descarte de diclorometano e clorofórmio, indicando que fosse realizada também uma reunião interna dos usuários do laboratório para que todos estivessem a par do projeto de recuperação destes solventes para que posteriormente retornasse ao laboratório de origem.

Quando o recipiente retornou ao CGTRQ, partiu-se para a realização de uma destilação em pequena escala do resíduo rotulado como diclorometano e clorofórmio. Visto que os pontos de ebulição do diclorometano e do clorofórmio são respectivamente 39,6°C e 61,2°C, uma destilação seria suficiente para a separação destes compostos.

A destilação foi realizada utilizando 62,5g do resíduo (50mL) e foram recolhidas 3 frações no processo. Para a fração 1 referente à cabeça da destilação a primeira gota destilou em 32°C até estabilização da temperatura em 37°C, sendo recolhidos 2,0g de destilado na fração. A segunda fração é referente

ao destilado entre a temperatura de 37°C, onde permaneceu brevemente, passando pela temperatura de ebulição do diclorometano até 40°C, sendo a maior fração com a massa de 47,2g. A terceira fração possuiu a massa de 2,6g, com destilado a partir de 40°C até quase secar o balão de destilação em 41°C onde foi encerrada a destilação.

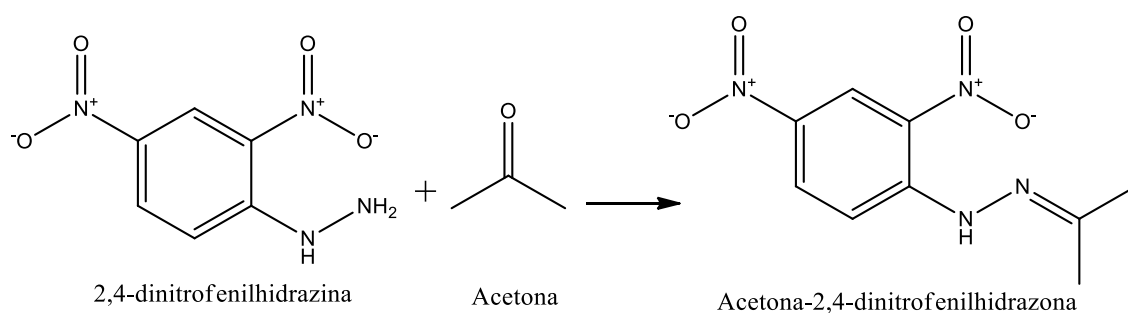
Com base nas análises de cromatografia gasosa com a coluna RTX-WAX, foi possível verificar que quase não existe clorofórmio no resíduo enviado pelo laboratório, podendo apenas este ser observado ampliando muito o cromatograma, com a diminuição da atenuação, no tempo de retenção de 7 minutos na fração 3, porém, mesmo que concentrado na última fração, ainda permanece abaixo da linha de corte no cromatograma para ser contabilizado. Na fração 1 demonstrou-se ter sido recolhido apenas diclorometano, entretanto ao aumentar a temperatura um pouco, junto com o diclorometano outros compostos são destilados, na fração 2, além do CH_2Cl_2 , sendo que a concentração deles aumenta mais ainda na fração 3, como se observa na Figura 35. Com base em comparações com prévias injeções de solventes puros P.A. no mesmo método de análise, foi possível identificar a presença de acetona e acetato de etila no resíduo, além de um terceiro composto em 2,9 minutos que não foi identificado. Apesar disso, a fração 2, que constitui 75,5% do destilado, apenas a acetona passa da linha de corte do aparelho e o diclorometano representa 98,4% da amostra.



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	2,519	926472	555627	0,000					6,8882
2	2,954	202907	105559	0,000					1,5086
3	3,415	350112	171995	0,000					2,6031
4	4,189	11970554	3051617	0,000					89,0001
Total		13450045	3884798						100,0000

Figura 35 – Cromatograma da terceira fração da destilação de resíduo halogenado

Visto que apenas com uma destilação não foi possível obter um solvente puro para retornar para o laboratório, resolveu-se buscar um método para remover a acetona e assim obter o diclorometano puro. Para isto, utilizou-se da adição de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNFH) para haver precipitação da hidrazona correspondente como demonstrado no Esquema 1 a seguir:



Esquema 1 – Síntese da Acetona-2,4-DNFH

De posse da fração 2 que continha apenas diclorometano e acetona no cromatograma, adicionou-se a 41,61g de amostra 3,1g de 2,4-DNFH (1,2 equivalente em relação à acetona) e poucas gotas de ácido sulfúrico para acidificar o meio, agitou-se brevemente a mistura e logo deixou-se em descanso a solução por uma hora e então formaram-se agulhas alaranjadas dentro do frasco. O precipitado foi recolhido por filtração a vácuo sendo recuperado apenas 8mg devido a perdas com a lavagem, enquanto o líquido restante foi redistilado em apenas uma fração pesando 35,78g.

As Figuras 36 e 37 mostram respectivamente a segunda fração da destilação do resíduo halogenado recebido e uma segunda destilação após tratamento com 2,4-DNFH. Pode-se observar claramente que a acetona foi removida completamente, precipitada como hidrazona.

Para confirmar que realmente o derivado hidrazona da acetona foi formado, analisou-se o sólido alaranjado via espectro de RMN ^1H como pode ser observado abaixo (Figura 38). Os hidrogênios **b**, **c** e **d** estão presentes no anel aromático sendo que **b** está entre os dois grupos nitro resultando em um sinal muito desblindado em 9,13ppm possuindo um acoplamento $^4J = 2,58\text{Hz}$ que é possível ser verificado no duplo dubleto **c** em 8,29ppm e este possui um acoplamento $^3J = 9,6\text{Hz}$ que condiz com o dubleto **d** em 7,98ppm, possibilitando caracterizar estes hidrogênios. Os 2CH_3 provenientes da acetona possuem dois ambientes químicos diferentes por causa da rigidez conferida pela ligação dupla, resultando em dois singletos: **e** e **f**. É possível ainda verificar um pico alargado pouco acima dos 11ppm referente ao hidrogênio ligado ao nitrogênio, que pode aparecer em posição variada no espectro. O sinal em 1,55ppm é referente à água, impureza no sistema, utilizada na lavagem.

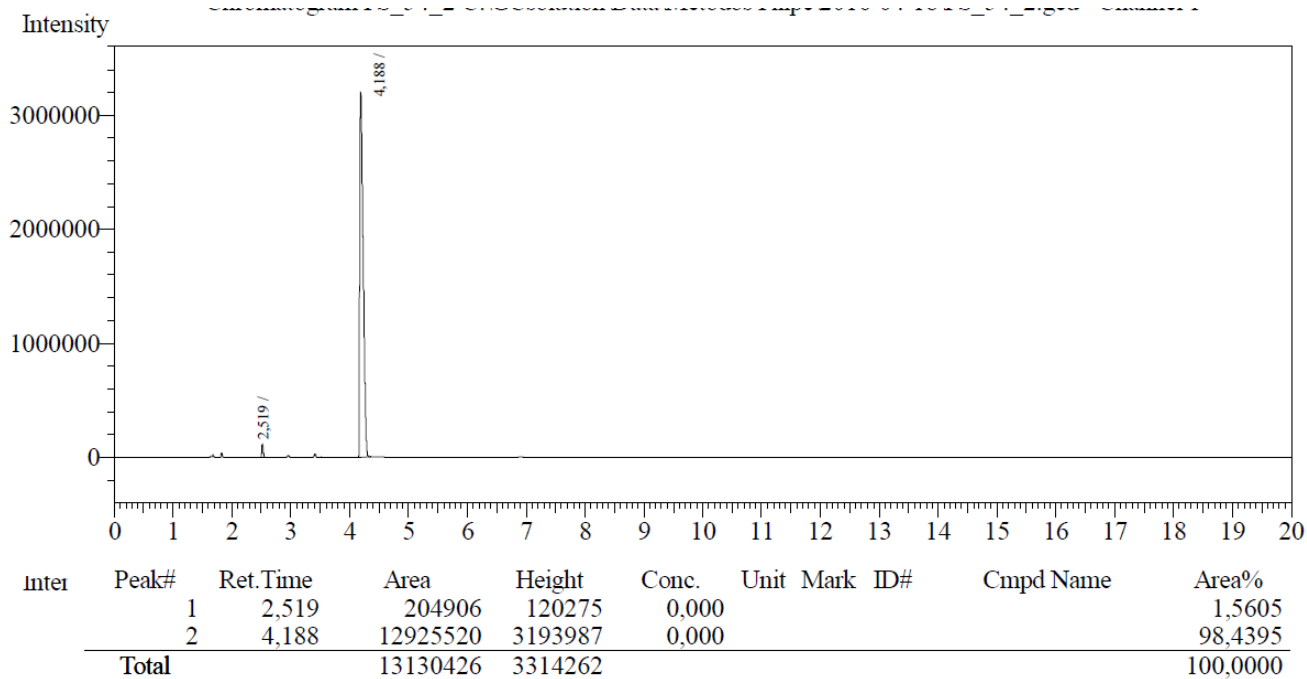


Figura 36 – Cromatograma da segunda fração da destilação do resíduo halogenado

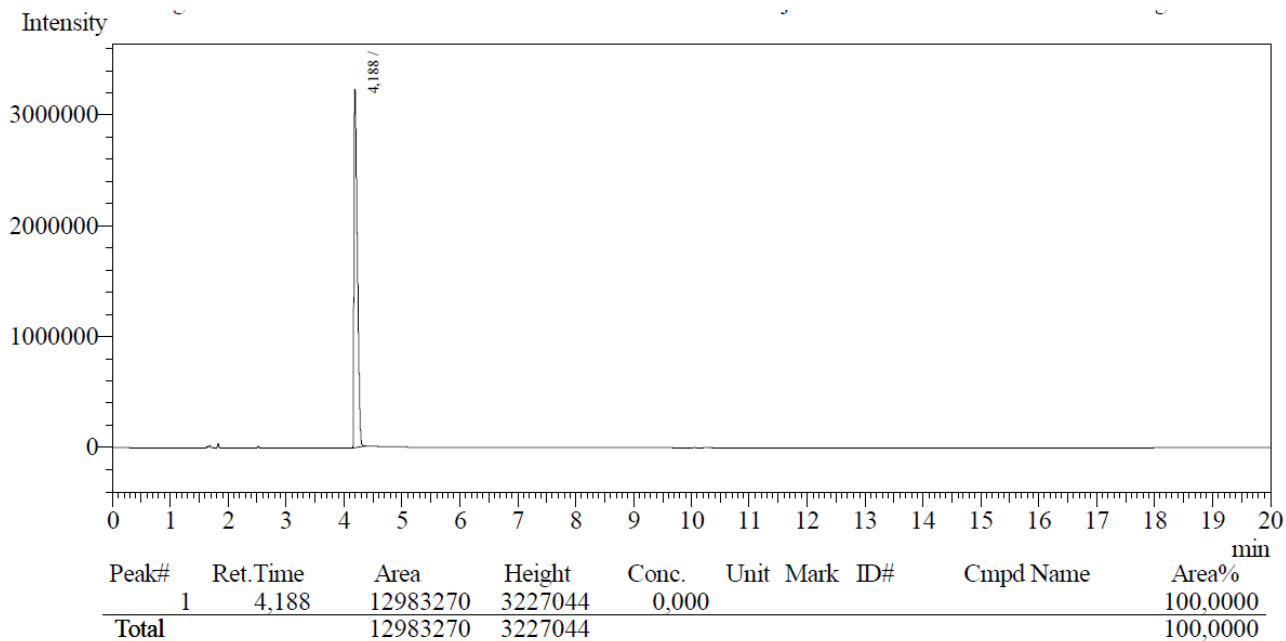


Figura 37 – Cromatograma do CH₂Cl₂ redestilado após tratamento com 2,4-DNFH

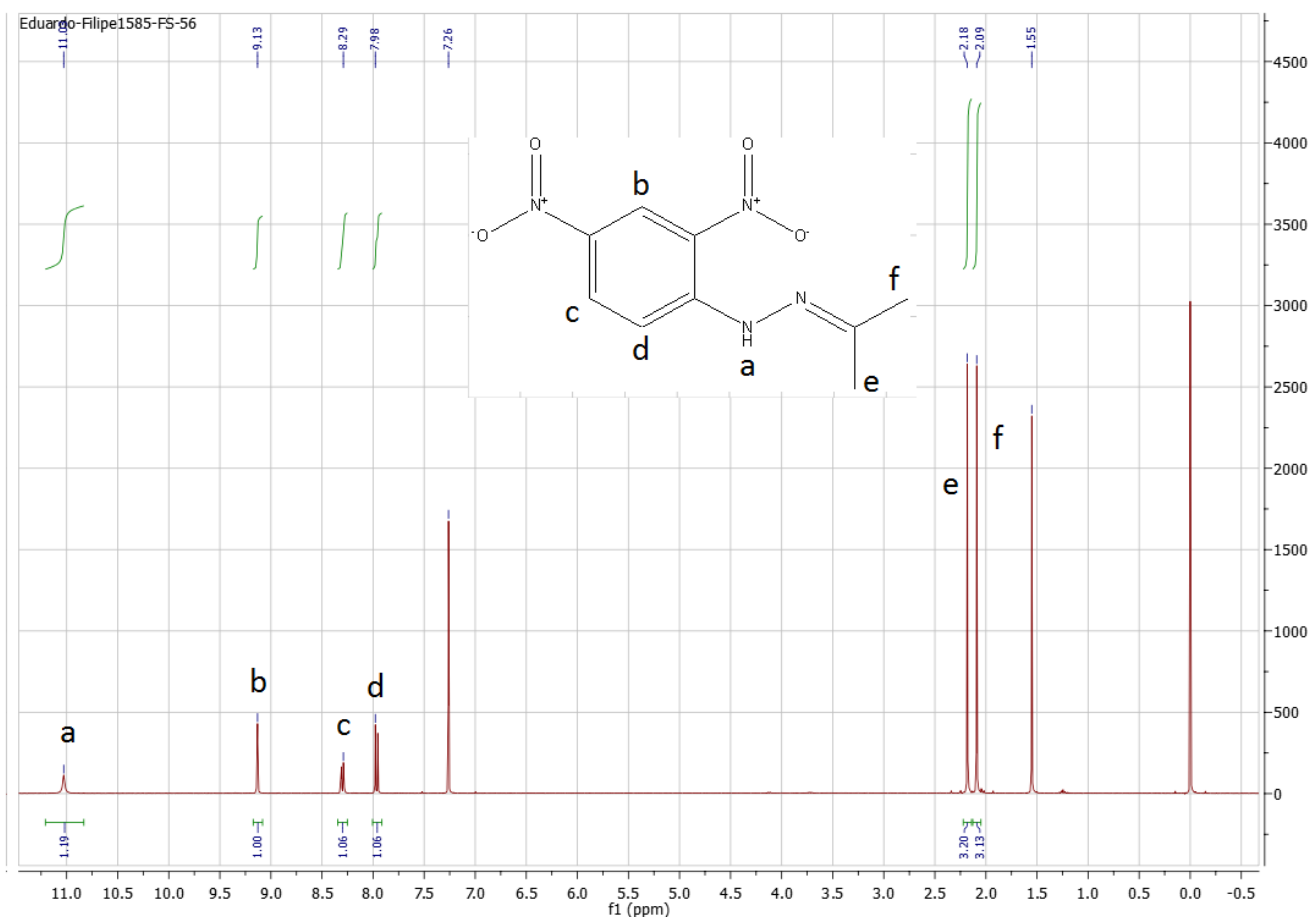


Figura 38 – Espectro de RMN ¹H da hidrazona precipitada

Para a pequena escala realizada neste trabalho, partindo de 62,5g (50mL), foi gasto R\$ 0,58 para as duas destilações em pequena escala, R\$2,67 em reagentes e R\$ 20,84 para as 3 análises via cromatografia gasosa totalizando R\$ 24,09 para recuperação de 30mL de solvente. Com base nestes dados, é possível supor que para recuperação de 1L seriam gastos cerca de R\$ 19,33 na destilação, R\$ 88,99 em reagente e ser otimizado o processo para necessitar apenas duas análises no cromatógrafo gasoso ao custo de R\$ 10,42, totalizando R\$ 118,74. A comparação pode ser observada na Tabela 13 a seguir:

Tabela 13 – Análise de custos do diclorometano de laboratório de pesquisa

	Valor para 50mL de resíduo	Valor supondo recuperação de 1L de solvente
Gasto evitado com o descarte	R\$ 0,23	R\$ 7,62
Gasto evitado com a recompra	R\$ 1,10	R\$ 22,00
Gasto para recuperar	-R\$ 24,09	-R\$ 118,74
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	-R\$ 22,76	-R\$ 89,12

Com base nestes dados, concluiu-se que é possível recuperar o diclorometano, resíduo de um laboratório de pesquisa do Instituto de Química, por meio de uma destilação e posterior retirada de toda a acetona contaminante do resíduo destilado utilizando a 2,4-dinitrofenilhidrazina. Contudo, este método seria inviável economicamente de se realizar em uma grande escala pois o reagente precipitante é caro e resultaria em um aumento de preço muito grande para a recuperação, podendo então não compensar mais economicamente a recuperação, que sairia mais cara que o envio para incineração por R\$ 3,43 o kg e posterior compra de um solvente virgem por R\$ 22,00 o litro, ainda com vantagem ambiental para a recuperação. Novos testes ainda deverão ser realizados, inclusive para verificar a possibilidade de reutilização deste solvente mesmo com a pequena quantidade de acetona presente, que certamente não causará problemas na maior parte das utilizações do CH_2Cl_2 .

4.7. ETANOL PROVENIENTE DE EXTRAÇÃO DE FRUTAS

Um laboratório que trabalha com produtos químicos necessita ter diversos cuidados com o descarte dos seus resíduos. Geralmente os usuários preocupam-se mais com a toxicidade dos resíduos e como a substância pode agir no metabolismo, doses letais, se é corrosivo ou não. No entanto, a inflamabilidade de um solvente parece muitas vezes ser relevada por ser talvez uma propriedade muito recorrente, de solventes e outros materiais encontrados fora dos laboratórios, como gasolina, etanol para limpeza e sprays aerossóis de desodorantes.

O sentimento de segurança por estar acostumado a conviver com um material perigoso nunca deve superar o respeito pela periculosidade que o mesmo possui intrinsecamente. Um pequeno descuido pode ser o início de um incêndio, uma contaminação em massa atingindo ou não pessoas, ou algum outro desastre ecológico.

Por prevenção, os programas de gerenciamento de resíduos indicam evitar o acúmulo de grandes volumes de resíduos nos laboratórios, que devem tomar providências para coletar e dar destino adequado ao material de acordo

com a demanda. O CGTRQ trabalha diariamente com o recebimento de resíduos de diversos departamentos dentro da UFRGS havendo datas pré-agendas para atender às demandas de laboratórios afastados do Instituto de Química. Caso algum laboratório necessite de algum atendimento fora do cronograma pode agendar diretamente com o Centro.

Durante um procedimento de limpeza em um laboratório da Faculdade de Agronomia da UFRGS foi constatada a existência de cerca de 60L de resíduo, majoritariamente etanol. Este passivo poderia se transformar em uma causa de incêndio acidental, aumentando drasticamente as proporções do desastre. O recipiente onde se encontrava este material estava cheio até o gargalo, o que obrigou a equipe do CGTRQ, para correto descarte, a passar parte do conteúdo para novos recipientes, evitando o derramamento e acidentes por excesso de pressão.

Visto que as características deste material se enquadravam no perfil de SOPP do CGTRQ, sendo o resíduo composto majoritariamente por apenas um solvente, etanol, iniciou-se o desenvolvimento de métodos para recuperar este solvente. Destes 60L de resíduo, 40L eram rotulados como etanol com extrato de polpa de caqui, proveniente de análises das propriedades das frutas de colheitas. Outros 20L estavam rotulados como uma mistura de 90% etanol, 5% ácido acético e 5% formaldeído além de alguns resíduos de raízes. Este tipo de mistura de solventes é muito utilizada na botânica como fixador para posterior análise no microscópio.

4.7.1. Etanol com extrato de polpa de caqui

Iniciou-se o trabalho com este resíduo com destilações em pequena escala para analisar o conteúdo do resíduo bem como avaliar a possibilidade da criação do método de recuperação. 124,2g (150mL) do resíduo foram destilados e recolheu-se seis frações de acordo com o aumento de temperatura ou necessidade de substituir o frasco de recolhimento por estar cheio.

A fração 1 com massa 1,3g foi a cabeça da destilação iniciando na temperatura de 75°C e cortada a 76°C. A segunda fração possui massa de 19,1g

referente ao destilado entre 76°C e 77°C. A terceira fração possui 27,1g de massa, separada em função da estabilização do sistema de destilação em 77°C. A quarta fração pesou 33,4g referente ao destilado a 77°C até 77,5°C. A quinta fração possui massa de 31,9g referente ao destilado de 77,5°C até estabilizar em 78°C. Quando se percebeu que no balão de destilação restava pouco resíduo para continuar destilando, modificou-se para a sexta fração, cuja massa foi de 2,8g, referente à temperatura de 78°C até perceber-se uma queda da temperatura marcada pelo termômetro que indicou haver terminado a destilação do etanol.

As frações foram recolhidas e analisadas por cromatografia gasosa com a coluna polar RTX-WAX onde o tempo de retenção do etanol foi determinado por pré-injeção de etanol P.A. Com exceção da primeira alíquota, cabeça da destilação, e a última, cauda da destilação, todos os cromatogramas indicaram que foi destilado apenas etanol a partir do resíduo. Ainda que tenham aparecido impurezas mais leves na cabeça e mais pesados na cauda da destilação, as áreas dos picos relativos ao etanol são de 99,3% e 99,4%, respectivamente. Com base nos bons resultados obtidos a partir de apenas um processo de destilação em pequena escala, decidiu-se realizar a destilação em grande escala.

Para esta destilação em grande escala utilizou-se o destilador semiautomático *spinning-band*. Adicionou-se 3,36kg (~4L) do resíduo no balão de destilação e apenas duas frações foram recolhidas, devido ao conhecimento prévio das temperaturas da pequena escala, o processo de destilação durou 6 horas. A fração 1 iniciou a ser recolhida após homogeneização da coluna feita pelo próprio equipamento refluxando por cinco minutos antes de iniciar a coleta, possui massa de 2,89kg destilando entre 77,3°C e 78,3°C. Devido a existir um aumento na temperatura de destilação não observado na pequena escala, optou-se por recolher uma segunda fração a partir de 78,3° que subiu até 81,8°C antes do equipamento encerrar a destilação, possuindo uma massa de 0,18kg.

Os resultados da destilação foram novamente analisados via cromatografia gasosa que demonstrou que na fração 1 da grande escala apenas podia ser observado o etanol (Figura 39). Na fração 2, a área do pico do etanol é de 99,7% o que, pela massa em comparação com a fração 1 é pouco;

possivelmente, caso as duas frações fossem misturadas a impureza seria diluída a ponto de não aparecer no cromatograma. Analisando via infravermelho, pode-se observar a banda larga do estiramento O-H da função álcool, que os estiramentos C-H estão abaixo de 3000 indicando que só existe C sp³ na molécula e em 1090cm⁻¹ e 1048cm⁻¹ observam-se as bandas referentes ao estiramento C-O. O espectro de IV, Figura 40, mostrado é idêntico ao do solvente encontrado na literatura⁷⁴.

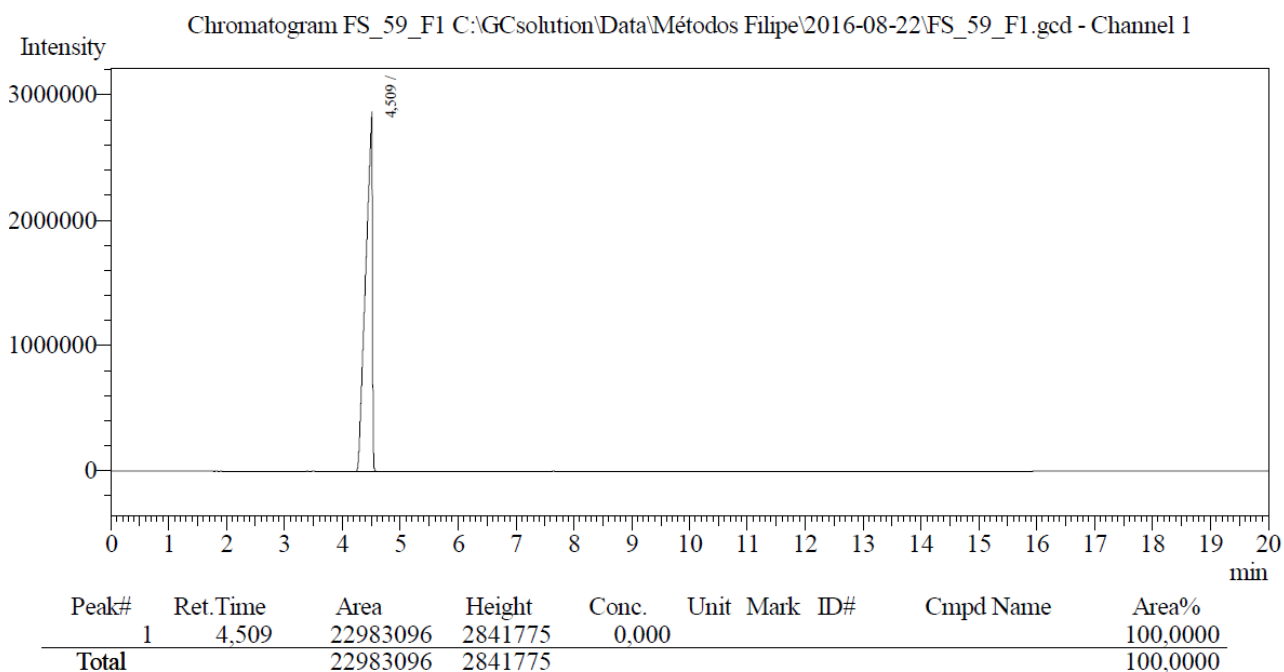


Figura 39 – Cromatograma da primeira fração da destilação de grande escala de resíduo de etanol da Faculdade de Agronomia.

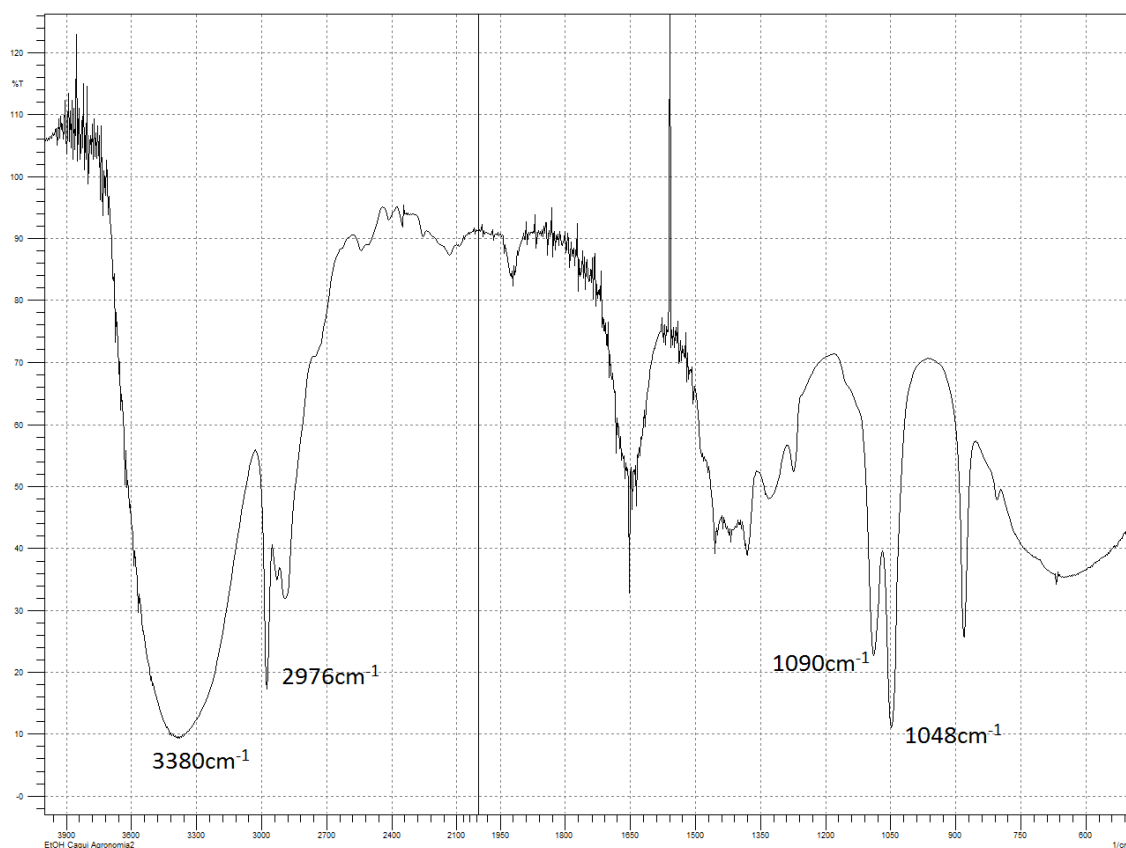


Figura 40 – Espectro de IV da destilação de grande escala de resíduo de etanol da Faculdade de Agronomia.

Com base neste método, foi possível recuperar 86% (91% se contar com a segunda fração) de etanol hidratado de um resíduo proveniente da extração de polpa de caqui. Poderia ainda ser aperfeiçoado no método o tempo de encerramento da destilação, onde o balão de destilação chegou a 130°C enquanto que até o final da fração 1 estava apenas em 84°C. A temperatura alta no balão de destilação chegou a carbonizar alguns materiais orgânicos do caqui que grudaram no vidro dificultando a limpeza do mesmo. Ainda pode-se supor que a impureza encontrada na fração 2 seja resultado desse excesso de temperatura, assim podendo-se obter um rendimento melhor na destilação após o aperfeiçoamento do método.

Para a grande escala realizada neste trabalho, partindo de 3,36kg (4L), o custo para o correto descarte conforme realizado hoje pelo CGTRQ seria de R\$11,09 misturando este resíduo com outros resíduos orgânicos não-

halogenados e enviando para o co-processamento. O valor gasto na recuperação foi de R\$ 18,48 mais R\$ 5,21 de análise por cromatografia gasosa, totalizando R\$ 23,69 para recuperação de 3,07kg (3,89L) de etanol hidratado. Apesar de haver R\$ 12,60 de diferença entre o descarte e a recuperação, se for levado em conta que o solvente virgem é comprado pelo IQ por R\$16,00/L existe valorização do resíduo, como visto na Tabela 14, permitindo o pagamento do processo.

<u>Gasto evitado com o descarte</u>	<u>R\$11,09</u>
<u>Gasto evitado com a recompra</u>	<u>R\$62,24</u>
<u>Gasto para recuperar</u>	<u>-R\$23,69</u>
<u>Ganho dado à UFRGS por meio do processo</u>	<u>R\$49,64</u>

Todas as bombonas enviadas para o CGTRQ já foram destiladas pelo método aqui descrito pelos técnicos do Centro e em breve o etanol retornará ao laboratório de origem para que sua aplicabilidade seja verificada.

4.7.2. Mistura de Etanol, ácido acético e formaldeído

De mesma forma que o resíduo anterior, proveniente também da Faculdade de Agronomia, esta mistura primeiramente foi destilada em pequena escala para haver um reconhecimento do conteúdo do resíduo. 128,3g (150mL) do resíduo foi destilado e recolhido em 6 frações de acordo com a temperatura e a necessidade de substituição por um novo frasco em função de enchimento de um anterior.

A primeira fração, com massa de 6,7g, foi a cabeça da destilação com temperatura de destilação entre 76°C e 77°C. A segunda fração possui massa de 20,3g com temperatura de 77°C até o início de 78°C. A terceira fração destilou de 78°C a 78,5°C possuindo 29,7g de massa. A quarta fração destilou de 78,5 até 80°C, pesando 27,7g. A quinta fração destilou de 80°C até 85°C e recolheu-se 14,2g de destilado. Por último, de 85°C até chegar próximo de 97°C a sexta

fração correspondeu a 14g de uma mistura incolor com forte odor de ácido acético.

Por motivos de não danificar o equipamento de cromatografia gasosa injetando um ácido diretamente, as frações 5 e 6 não foram injetadas devido ao forte odor de ácido acético. As demais amostras foram analisadas no CG utilizando-se uma coluna polar RTX-WAX. Além do pico de etanol esperado, com tempo de retenção de 4,5 min, foram encontradas algumas impurezas, porém uma delas tinha uma concentração maior em relação às demais, em 3,4 min (ver Figura 41). Realizando uma co-injeção, foi possível determinar que o pico em 3,4 min era acetato de etila. Postulou-se que, apesar de não ser uma reação termodinamicamente favorecida, a mistura de etanol e ácido acético, junto de outras impurezas que podem até mesmo catalisar a reação, formaria acetato de etila em pequenas quantidades.

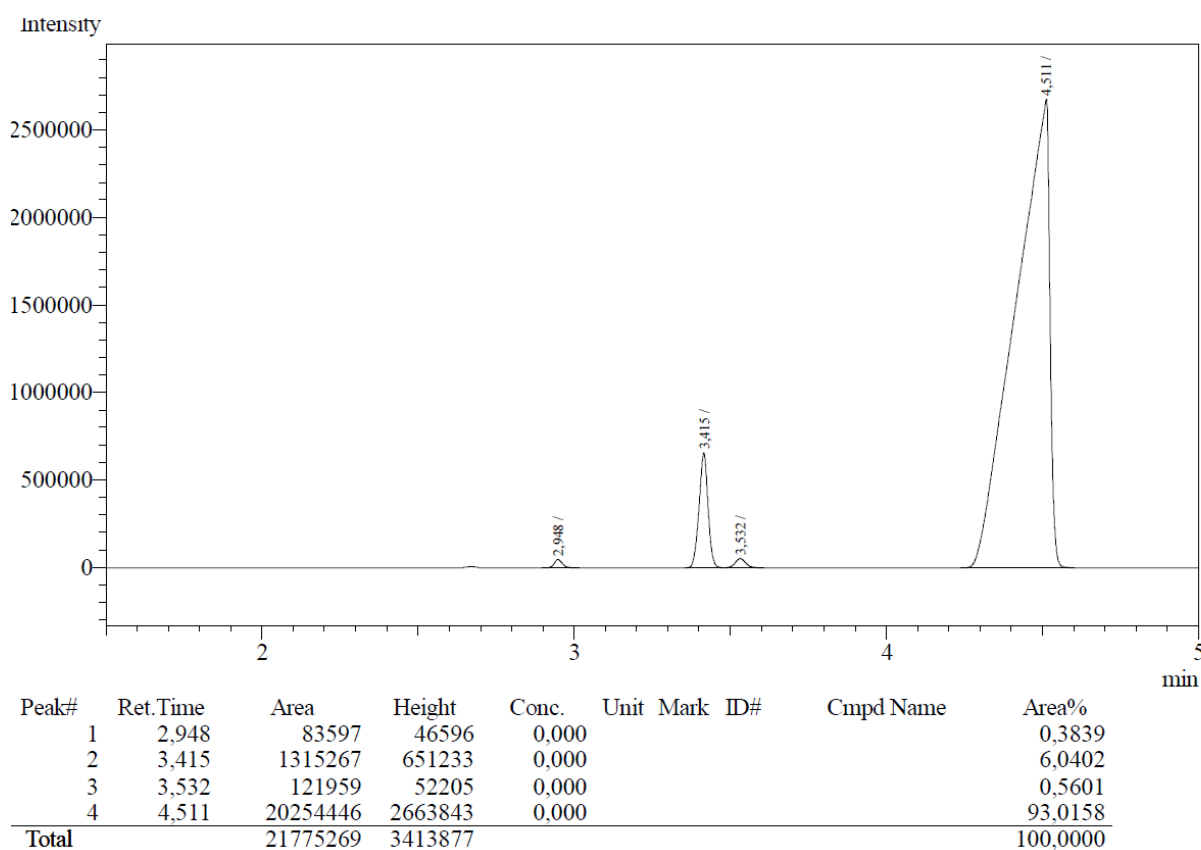


Figura 41 – Cromatograma de uma fração da destilação de pequena escala de resíduo de etanol da Faculdade de Agronomia.

Imaginou-se a hipótese de que esta reação não ocorreria se o ácido acético fosse neutralizado com uma base. Então, com KOH (9g) levou-se o pH de uma amostra de 117g (150mL) de resíduo a pH neutro 7, e uma nova destilação em mini escala foi realizada, porém sem muita diferença no resultado do cromatograma, havendo ainda os picos de acetato de etila e nas ultimas frações um pico grande após 10 min de tempo de retenção se destaca, que provavelmente é o correspondente ao ácido acético.

Não havendo bom resultado com o método anterior, foi realizada outra alternativa, utilizar excesso de base para levar o pH próximo de 14. Assim, 10,5g de KOH foram adicionados em 150mL, deixando o resíduo em um pH entre 13 e 14. Cinco frações foram obtidas: 1) 76~77°C; 2) 77°C; 3) 77~78°C; 4) 78~84,0°C e 5) 84~99°C. Desta vez, o acetato de etila não se formou e em nenhuma das quatro frações iniciais se encontrou acetato de etila no sinal do cromatógrafo (Figura 42). Foi possível recuperar 86% em massa de etanol a partir deste resíduo.

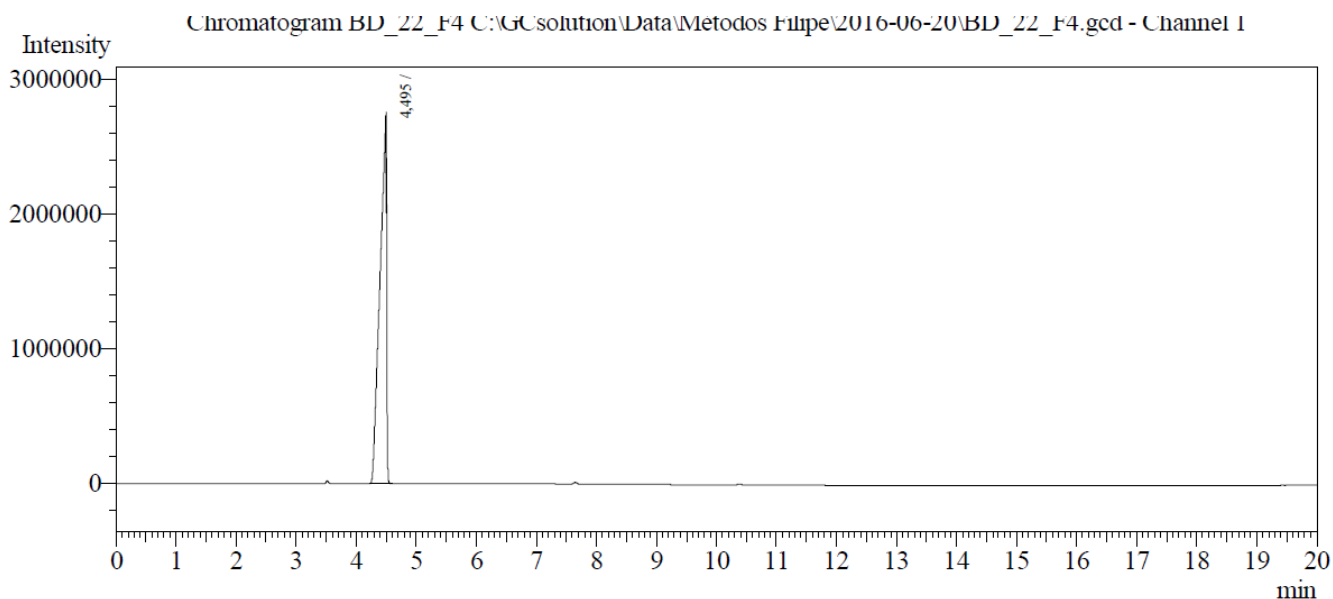


Figura 42 – Cromatograma de uma fração da destilação de pequena escala de resíduo de etanol da agronomia havendo pré-tratamento do resíduo.

Com base no resultado, foi desenvolvida uma metodologia para recuperação do etanol proveniente da mistura de etanol, ácido acético e formaldeído, porém desejava-se tornar este processo menos caro, pois na

grande escala iria necessitar uma quantidade muito grande de KOH, que não é a base mais barata no mercado.

Assim, outras bases foram testadas para obtenção de apenas etanol hidratado no final da destilação, sendo elas NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O NaOH possui propriedades muito parecidas com o KOH e é mais comum e mais barato, enquanto o hidróxido de cálcio possui um preço menor que o NaOH.

A tentativa com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ acabou por gerar uma pasta com o líquido, impossibilitando uma posterior destilação, retirando a base da lista de possibilidades de uso. No entanto, o resultado com NaOH foi similar ao do KOH, como esperado. Todos os resultados foram analisados por CG, e pôde-se concluir que o melhor método para a purificação deste etanol foi obtido com o pré tratamento com NaOH em lentilhas, em excesso, não sendo necessária a filtração prévia à destilação.

Para a pequena escala descrita anteriormente neste trabalho utilizando KOH como base, partindo de 116,8g (150mL) de resíduo, foi gasto R\$ 1,15 para a destilação, R\$0,91 em reagente e R\$20,84 para as 4 análises via cromatografia gasosa totalizando R\$ 22,90 para recuperação de 130mL de solvente. Com base nestes dados, é possível supor que para a recuperação de 1L de etanol seriam gastos cerca de R\$ 8,84 na destilação, R\$15,84 em reagente e poderia ser realizada apenas uma análise no cromatógrafo custando R\$ 5,21, totalizando R\$29,89.

Tabela 15 – Análise de custos do etanol com formaldeído e ácido acético

	Valor para 150mL de resíduo	Valor supondo recuperação de 1L de solvente
Gasto evitado com o descarte	R\$0,37	R\$2,87
Gasto evitado com a recompra	R\$2,40	R\$16,00
Gasto para recuperar	-R\$22,90	-R\$29,89
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	-R\$20,13	-R\$11,02

Apesar a extrapolação apresentada na Tabela 15 mostrar que o custo/benefício de recuperação deste resíduo está um pouco alto em relação ao descarte por R\$3,14 o kg de resíduo e compra de solvente virgem por R\$16,00/L, os estudos substituindo a base utilizada por NaOH reduziria o custo de reagente

no processo. Por enquanto, pode-se dizer que o método tem demonstrado bons resultados, e a destilação em grande escala realizada com etanol com polpa de caqui traz boas expectativas para uma destilação em grande escala com esta amostra. Deve-se cuidar apenas com o ácido acético, que ataca as borrachas do *spinning-band*. Sendo assim, por precaução, a destilação em grande escala deverá ser realizada em outro equipamento de destilação mais clássico.

4.8. RESÍDUOS QUÍMICOS ORIUNDOS DE AULAS DE LABORATÓRIO DA GRADUAÇÃO

Visto que a Universidade possui a tríplice missão de dedicar-se à pesquisa, à extensão e ao ensino³⁰, é necessário também focar a criação de novas metodologias para reduzir o desperdício de solventes gerados em laboratórios de ensino.

Diversas mudanças foram realizadas ao longo do tempo nas disciplinas práticas para evitar a contaminação dos alunos com reagentes e solventes tóxicos, como alteração do uso de clorofórmio como solvente de extração para um menos agressivo como o diclorometano, e também a realização das reações com uma quantidade mínima de reagentes para que seja observado o desenvolvimento do conhecimento do aluno por meio das práticas com o intuito de reduzir o volume de resíduos gerados pelas disciplinas.

Apesar de realização de experiências utilizando menores quantidades de solvente, inevitavelmente o volume gerado no final de uma prática ainda é relevante devido à quantidade de vezes que é realizado cada processo durante cada semestre. Outros trabalhos já foram escritos com o objetivo de reaproveitar os produtos gerados no Instituto de Química (IQ) da UFRGS¹ e projetos internos para facilitar o entendimento do aluno quanto ao descarte correto de seus resíduos já foram implantados, porém existem poucas ações diretas dentro do IQ da UFRGS para recuperar e reutilizar diversos solventes gerados nas práticas.

A vantagem do resíduo gerado pela graduação em comparação à pesquisa se deve a uma diminuição na variedade de resíduos gerados por causa

da repetição das mesmas práticas semestralmente. O resultado de cada experimento já é conhecido e os resíduos gerados geralmente são os mesmos. Com base nisso, as disciplinas práticas da UFRGS se mostram como ótimos alvos para criação de métodos de recuperação de solventes pensando poder retornar o solvente recuperado para o gerador.

Esta proposta também é de interesse do gerador, no caso o Instituto de Química, visto que evita-se o gasto com o descarte do resíduo gerado e a compra de novos solventes. Baseando-se ainda no princípio da economicidade, representado na promoção de resultados esperados com o menor custo possível, todo corte de gastos pelo Instituto, que não implique em diminuição da qualidade do ensino, é bem-vindo.

Para estabelecer um projeto piloto de recuperação de solventes orgânicos provenientes dos laboratórios de ensino, realizou-se um estudo dos polígrafos das aulas práticas das disciplinas de Química Orgânica Experimental I, QUI02223 e QUI02004, do Departamento de Química Orgânica (DQO) do IQ da UFRGS, buscando-se os experimentos nos quais se gerasse uma quantidade considerável de resíduos passíveis de recuperação.

Com base na quantidade de alunos matriculados nestas disciplinas no segundo semestre de 2016, 110 alunos, foi calculado o volume esperado de solvente a ser utilizado em cada uma das práticas e assim as seguintes práticas foram selecionadas:

- Determinação do Coeficiente de Partição – Álcool Amílico (2,75 Litros)
- Extração da Cafeína – Diclorometano (2,75 Litros)
- Extração de óleo de oleaginosas – Hexano (9,5 Litros)
- Extração ácido-base. Extração e separação dos constituintes do óleo de cravo da Índia – Diclorometano (5,5 Litros).

Foi realizada uma reunião com a coordenação do Setor de Química Orgânica Experimental do DQO e havendo concordância com a realização da pesquisa, foi enviada uma carta (Ver Anexo 1) para os professores regentes de cada uma das disciplinas para solicitar a colaboração com o trabalho e encaminhamento para todos os professores que iriam aplicar as aulas práticas.

Para cada prática descrita acima foi disponibilizado um recipiente devidamente identificado para o descarte. No dia da primeira prática houve apresentação do trabalho de pesquisa para todas as turmas e a seguir, foi feita a supervisão do descarte, nos dias da segunda e terceira aulas práticas foi apenas lembrado brevemente a necessidade do cuidado no descarte do material de pesquisa e novamente foi realizada a supervisão no descarte. No dia da quarta e última aula prática, por haver repetição de solvente previamente já recolhido, optou-se por apenas entregar o recipiente para a turma, chamar a atenção quanto ao descarte, porém não supervisionar, para que se pudesse observar o comportamento dos alunos e professores quanto ao descarte correto e sua participação em um novo projeto nas aulas práticas realizadas. Cada uma das experiências será citada a seguir.

4.8.1. Álcool Amílico

A extração líquido-líquido, também conhecida como extração por solvente ou partição, é um processo de separação o qual é baseado na diferente distribuição de componentes a serem separados entre duas fases líquidas imiscíveis. O processo consiste em transferir uma substância da fase na qual se encontra (dissolvida ou em suspensão) para outra fase líquida na qual ele é mais solúvel.

Quando um soluto "A", contido no solvente 1, é agitado com um segundo solvente 2, imiscível com o primeiro, o soluto se distribui entre as duas fases líquidas. Em situações ideais se desejaria que o soluto se dissolvesse apenas no solvente 2, porém na realidade isso não ocorre, pois as moléculas das substâncias possuem interações diferentes com cada solvente e sempre apresentam uma solubilidade, ainda que possa ser pequena em qualquer solvente.

A extração utiliza as diferentes solubilidades dos compostos frente a solventes para seletivamente atrair o soluto desejado preferencialmente para um solvente fácil de evaporar, para isolar o soluto posteriormente. Alguns dos solventes muito utilizados nos laboratórios de química orgânica para extração

são o hexano e o diclorometano. É necessário ter um conhecimento do soluto para saber em que fase irá preferencialmente se dissolver.

A medida quantitativa de como um composto orgânico vai se distribuir entre as fases é chamada de coeficiente de partição. Após a separação das fases, estabelece-se uma situação de equilíbrio em que a relação das concentrações do soluto nas duas fases é uma constante K (coeficiente de partição). Segundo a Lei de Nernst:

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

Equação 3

onde C1 e C2 são as concentrações do soluto "A" nos solventes 1 e 2.

O coeficiente de partição depende da natureza dos solventes usados e da temperatura, visto que a solubilidade de um soluto varia conforme a temperatura. O soluto passa para o segundo solvente em uma quantidade determinada porque segue sendo solúvel no primeiro solvente e porque pode saturar no segundo solvente, dependendo de sua solubilidade no mesmo. Em geral, escolhe-se como solvente extrator um que solubilize o soluto muito mais que o solvente original, ou seja quando se tem grandes coeficientes de partição.

Como a distribuição do coeficiente é uma proporção, exceto quando K é muito grande, nem todo o soluto irá ser extraído em apenas uma simples extração. Geralmente duas, três ou quatro extrações são realizadas em sequência para remover quanto for desejado do soluto. A eficiência de várias extrações com volumes menores contra apenas uma extração com um grande volume pode ser demonstrada por um simples cálculo. Supondo que uma extração pode recuperar 90% de um composto. A segunda extração com o mesmo solvente vai ser capaz de extrair 90% do material restante. Efetivamente 99% do composto terá sido recuperado com duas extrações, enquanto apenas uma extração com um grande volume extrairia apenas 90%.

Nas disciplinas observadas foi realizado com os alunos o experimento de "Determinação de coeficiente de partição" utilizando como soluto ácido

salicílico e os dois solventes utilizados foram água e álcool amílico. Os solventes são, por definição, imiscíveis entre si, porém o ácido interage com ambos os solventes diferentemente. Após misturar o soluto e os solventes, as fases são separadas em um funil de separação e cada fase é então titulada com NaOH para determinar quanto de soluto ficou em cada fase.

O resíduo esperado nesta experiência é uma fase aquosa com ácido salicílico e salicilato de sódio e outra fase orgânica contendo álcool amílico com ácido salicílico, salicilato de sódio e água da reação de neutralização.

A bombona destinada aos álcoois encheu rapidamente, visto que não foi segregado o material da titulação. Foi pedido aos alunos que não descartassem no recipiente nada de rejeito puramente aquoso, ainda assim, cerca de 3/4 da bombona no final era composta de uma fase aquosa. Foram recolhidos, após separação das fases, 1085mL de álcool amílico, sendo 325mL de álcool isoamílico e 760mL de álcool *n*-amílico. Aqui deve ser explicado que em cada uma das aulas foi usado um dos isômeros acima citado, em função da disponibilidade no almoxarifado do laboratório.

84,46g (100mL) de resíduo de álcool *n*-amílico foi seco utilizando 9,17g de MgSO₄, após filtração, o resíduo possuía a massa de 66,31g (~80mL) que foi destilado. O processo durou uma hora e meia e foram recolhidas duas frações: a primeira destilando entre 71°C, com a primeira gota, e 103°C, onde começou a subir rapidamente a temperatura, com massa 8,40g; estabilizando por volta dos 132°C e encerrando em 134°C possuindo a massa de 54,13g.

Analogamente o mesmo procedimento foi realizado para o resíduo de álcool isoamílico, partiu-se de 83,14g (100mL) de resíduo onde foi adicionado 13,67g de MgSO₄ como secante restando 65,27g de amostra após a filtração. A destilação durou cinquenta minutos onde duas frações foram recolhidas, a primeira destilando entre 92°C e 127°C sendo recolhidos 20,78g de destilado e a segunda fração destilando entre 127°C e 129°C onde se obteve a massa de 41,32g.

As quatro frações foram deixadas no freezer antes da análise de cromatografia gasosa e a fração 1 de ambas destilações solidificou, assim pela grande quantidade de água existente na primeira fração de cada destilação, estas não foram analisadas no cromatógrafo. As análises de cromatografia

gasosa foram feitas com coluna polar RTX-WAX e os cromatogramas foram comparados com os cromatogramas dos reagentes P.A., utilizados nas aulas, validando-se assim o método de recuperação, na medida em que os cromatogramas apresentaram perfis semelhantes.

Na Figura 43, observa-se o cromatograma do composto rotulado como álcool isoamílico, sendo que observa-se apenas um pico no tempo de retenção de 15,7min que poderia ser entendido como o pico de um produto puro, apenas o álcool isoamílico esperado.

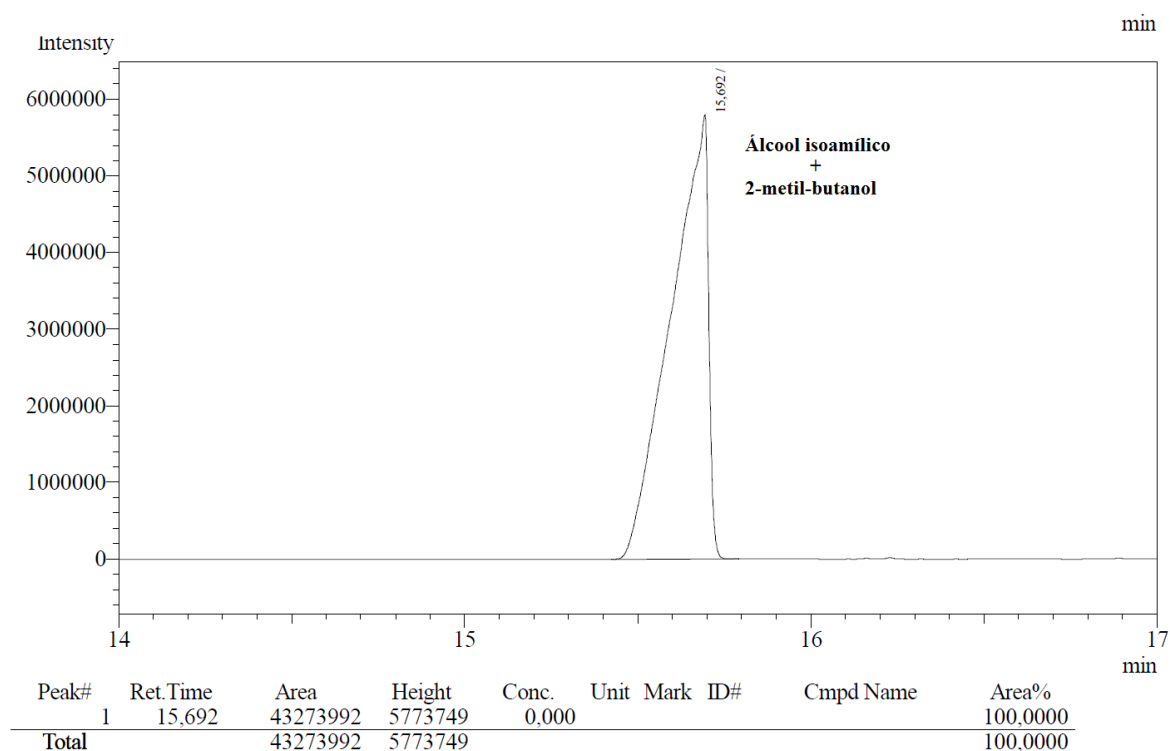


Figura 43: Cromatograma do álcool isoamílico.

Porém, com o auxílio de espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C conseguiu-se verificar a real composição da mistura obtida, que na verdade não corresponde ao álcool isoamílico puro e sim a uma mistura de álcoois isoméricos, que por serem muito semelhantes estruturalmente devem interagir de uma forma semelhante na coluna cromatográfica resultando em apenas um pico no CG. A existência de 9 picos no espectro de carbono, como demonstrado na Figura 44 ao invés de apenas 4, como era esperado, indicava que existia mais de um composto no álcool intitulado de isoamílico (3-metilbutanol), a atribuição espectro foi realizada por correlação química com

espectro dos compostos puros obtidos na literatura⁷⁴. Os dois duplos dubletos em 3,48 e 3,38 ppm no espectro de RMN ¹H, referentes aos 2H diastereotópicos do CH₂ α-OH, também permitiu identificar e confirmar que o isômero 2-metilbutanol era o outro componente da mistura pela existência de um centro estereogênico que gera um ambiente químico diferente para os hidrogênios α-OH, que são diastereotópicos. O espectro de RMN ¹H também permitiu determinar a proporção de 2,7:1 comparando com o CH₂ α-OH do álcool isoamílico (3-metilbutanol) sendo este último o majoritário Figura 45.

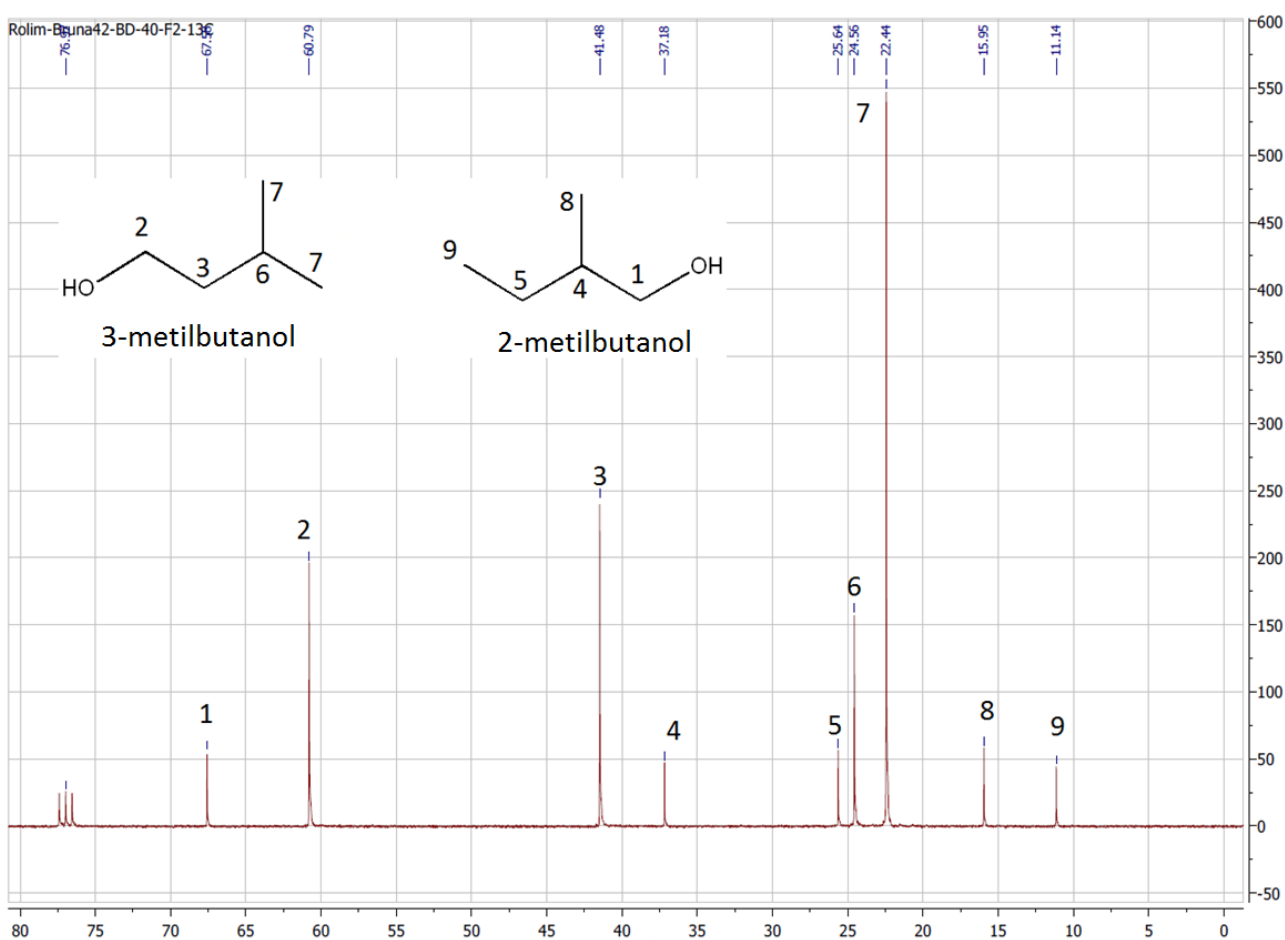


Figura 44 – Espectro de RMN ¹³C do álcool isoamílico.

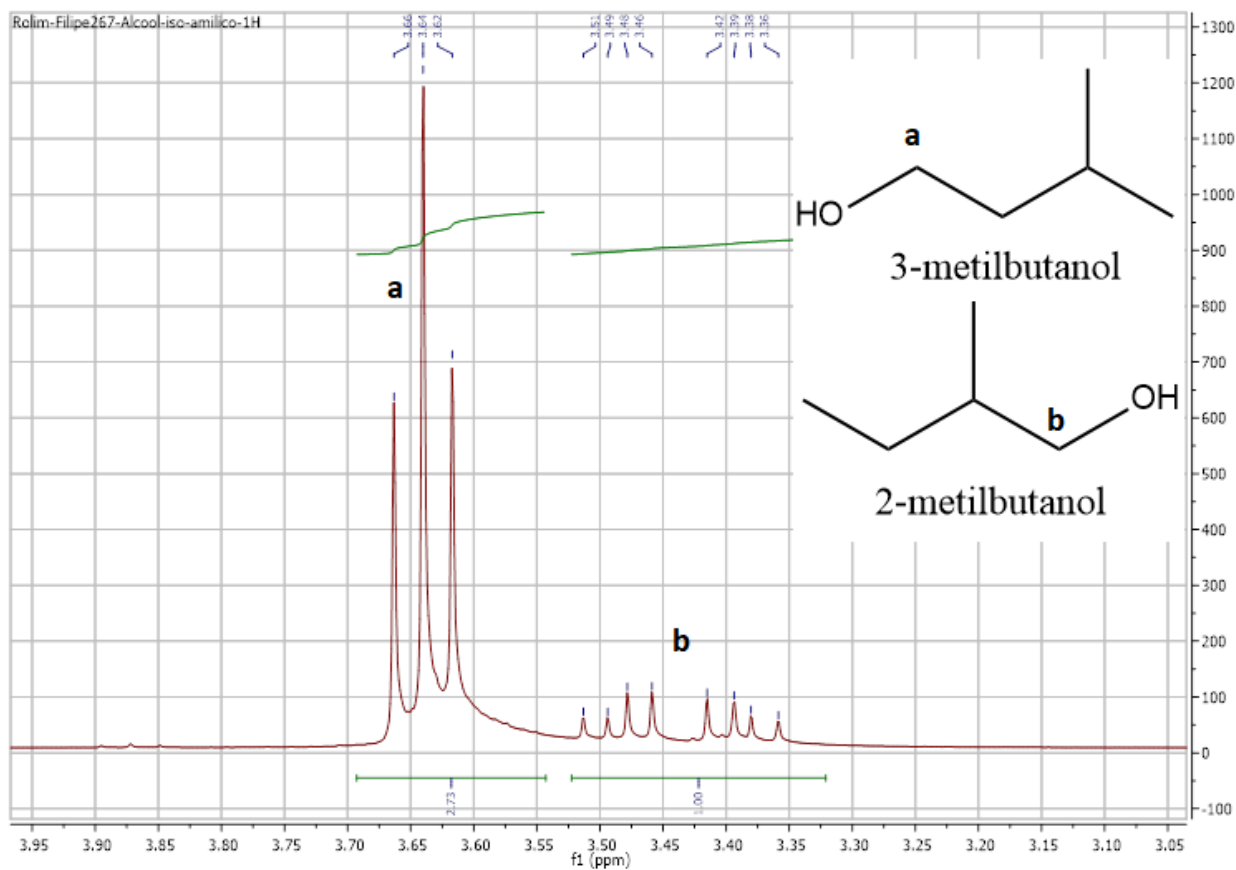


Figura 45 – Espectro ampliado de RMN ^1H do álcool isoamílico mostrando os H dos $\text{CH}_2 \alpha\text{-OH}$.

No caso do álcool rotulado como *n*-amílico, o cromatograma apresentava dois picos, o primeiro com um tempo de retenção de 15,6 min, idêntico ao do reportado anteriormente no caso do álcool isoamílico e um novo em 16,3 min, conforme mostra a Figura 46.

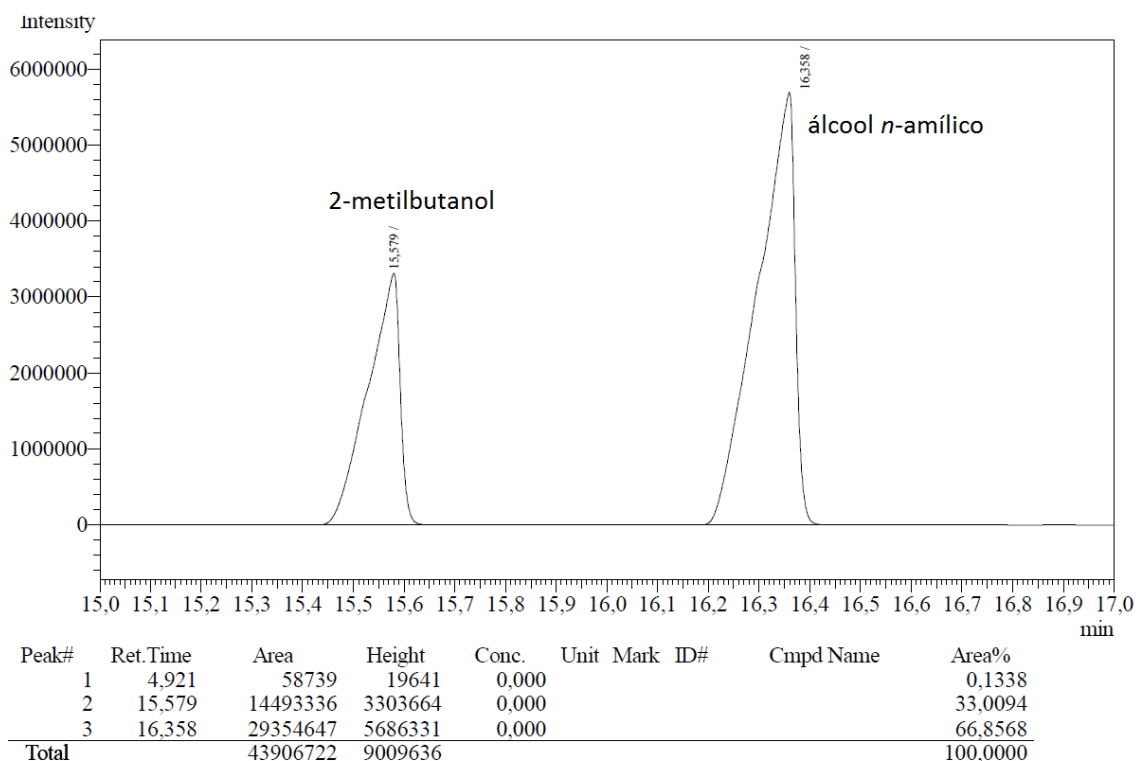


Figura 46 – Cromatograma do álcool *n*-amílico.

Análises de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C (Ver Anexos 23 e 24) foram realizadas para identificar os compostos e os espectros demonstraram que existia um composto minoritário de idêntico espectro do 2-metilbutanol anteriormente descrito e o majoritário foi identificado como realmente álcool *n*-amílico. Os hidrogênios do CH_2 α -OH podem ser utilizados para calcular a proporção dos álcoois que conferem com as áreas no cromatograma, 2:1 de álcool *n*-amílico para 2-metilbutanol.

Para a pequena escala descrita neste trabalho, partindo de 84,46g (100mL) de resíduo de álcool *n*-amílico, foi gasto R\$ 0,61 para a destilação, R\$0,37 em reagente e R\$5,21 para a análise via cromatografia gasosa totalizando R\$6,19 para recuperação de 64mL de solvente. Com base nestes dados, é possível supor que para a recuperação de 1L de álcool *n*-amílico seriam gastos cerca de R\$ 9,53 na destilação, R\$5,78 em reagente e análise no cromatógrafo custando R\$ 5,21, totalizando R\$ 20,52, valor muito menor que os R\$178,00 que o IQ gasta comprando solvente novo.

Tabela 16 – Análise de custos do álcool *n*-amílico

	Valor para 100mL de resíduo	Valor supondo recuperação de 1L de solvente
Gasto evitado com o descarte	R\$0,26	R\$3,99
Gasto evitado com a recompra	R\$17,80	R\$178,00
Gasto para recuperar	-R\$6,19	-R\$20,52
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	R\$11,87	R\$161,47

Para o álcool isoamílico foi realizada a análise de custos de forma análoga, partindo de 83,14g (100mL) de resíduo de álcool isoamílico, foi gasto R\$ 0,34 para a destilação, R\$ 0,55 em reagente e R\$ 5,21 para a análise via cromatografia gasosa totalizando R\$ 6,10 para a recuperação de 50mL de solvente. Com base nestes dados, é possível supor que para a recuperação de 1L de álcool isoamílico seriam gastos R\$6,80 na destilação, R\$ 11,00 em reagente e a análise no cromatógrafo custando R\$5,21, totalizando R\$23,00. Levando em conta que o IQ compra o litro deste solvente por R\$20,00, ainda compensam os estudos para recuperar este solvente, visto que ainda há otimizações que podem ser realizadas.

Tabela 17 – Análise de custos do álcool isoamílico

	Valor para 100mL de resíduo	Valor supondo recuperação de 1L de solvente
Gasto evitado com o descarte	R\$0,26	R\$5,11
Gasto evitado com a recompra	R\$2,00	R\$20,00
Gasto para recuperar	-R\$6,10	-R\$23,00
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	-R\$3,84	R\$2,11

Obteve-se como resultado a recuperação dos álcoois isoamílico e *n*-amílico, respectivamente, com 64% e 50% em massa de destilado em relação ao resíduo antes da secagem e filtração. Os álcoois recuperados já foram devolvidos para o laboratório de graduação para serem reutilizados em um próximo semestre, porém ainda se estudam melhorias para o processo de recuperação do solvente. Devido à posterior reutilização do álcool amílico para a mesma experiência num próximo semestre, surgiu a hipótese de não utilizar secante para recuperar o solvente, isto porque o álcool amílico, apesar de ser considerado insolúvel em água, está no limiar da solubilidade com 30 g/L. O

processo fica mais caro com a secagem, adicionando mais etapas na recuperação, parte do álcool se perde ao ficar adsorvido no secante, gera mais rejeitos e é difícil afirmar que o produto final está realmente seco, visto que o estiramento de OH da água pode ser confundido com o OH do álcool nos espectros de infravermelho. Além do mais, o que importa é que seja retirado o ácido salicílico do rejeito para a próxima experiência, quanto a água, mais será adicionada no experimento. Assim, pretende-se estudar a destilação, sem a secagem prévia.

4.8.2. Diclorometano

O método de extração universalmente conhecido e provavelmente o mais antigo é a preparação de infusões como chás ou café. Cada xícara de café ou chá envolve uma extração sólido/líquido, extração de compostos orgânicos de grãos moídos ou folhas, utilizando água quente como líquido extrator. As substâncias polares de baixo peso molecular, como a cafeína, se dissolvem na água quente e são removidas da celulose, proteínas e materiais lipídicos, de alto peso molecular, insolúveis em água. Mais de 200 compostos, alguns em apenas quantidades traço, são extraídos do sólido, em uma xícara de café ou chá.

Ao longo dos séculos, os seres humanos realizaram a extração sólido/líquido através de infusões de praticamente qualquer folha comum de plantas, frutas ou raízes. No processo foram isolados diversos extratos com atividade farmacológica, sendo muitos utilizados para fins medicinais. Por exemplo a extração de morfina das sementes de papoula em 1805 por Sertürner⁸³. Esta droga, e vários derivados, incluindo codeína, são utilizados como analgésicos hoje, no entanto outros derivados como a heroína tornaram-se drogas de abuso.

No laboratório de Química Orgânica, dando continuidade às práticas básicas de laboratório, é realizada a extração de cafeína a partir de erva-mate, que utiliza como solvente o diclorometano, um solvente que possui alta constante de partição para com a cafeína e, além disso, seu baixo ponto de ebulição facilita o isolamento do produto, após realizada a extração, por meio de um evaporador

rotatório. Contudo, o solvente em uso é considerado carcinogênico (menos tóxico que o clorofórmio que era utilizado antigamente) e como solvente halogenado seu descarte se dá pelo encaminhamento à incineração.

Além deste experimento, existe a prática de obtenção de óleo essencial de cravo da Índia por destilação por arreaste a vapor que, apesar de estar localizada na sessão de práticas de destilação, utiliza duas extrações com diclorometano para isolar o eugenol e o acetileugenol a partir do cravo da Índia.

Com base no levantamento de dados realizado era esperado que o volume total de diclorometano recolhido nas aulas práticas da graduação fosse de quase 9 litros, porém no semestre estudado, o volume coletado não chegou nem a 15% do que era esperado.

No primeiro experimento observado, a extração da cafeína, houve supervisão direta no trabalho de recolhimento de resíduos no laboratório e conseguiu-se recolher cerca de um litro de diclorometano, pouco menos da metade do esperado para essa prática. Este CH_2Cl_2 que foi recolhido realizou-se uma destilação em pequena escala partindo de 193,5g (150mL) do resíduo sendo recolhidas cinco frações. Fração 1 teve a primeira gota aos 36°C e destilou até estabilizar a destilação em 39°C foi recolhido 27,7g, todas as outras quatro frações destilaram em 39°C até o termino da destilação, em ordem crescente de frações tiveram a massa de 49,3g, 57,9g, 43,4g e 7,4g. Todas as frações foram analisadas por cromatografia gasosa onde apenas o sinal referente ao diclorometano foi observado no tempo de retenção de 4,2 min, como observado na Figura 47. Obteve-se 96% de rendimento em massa de diclorometano recuperado.

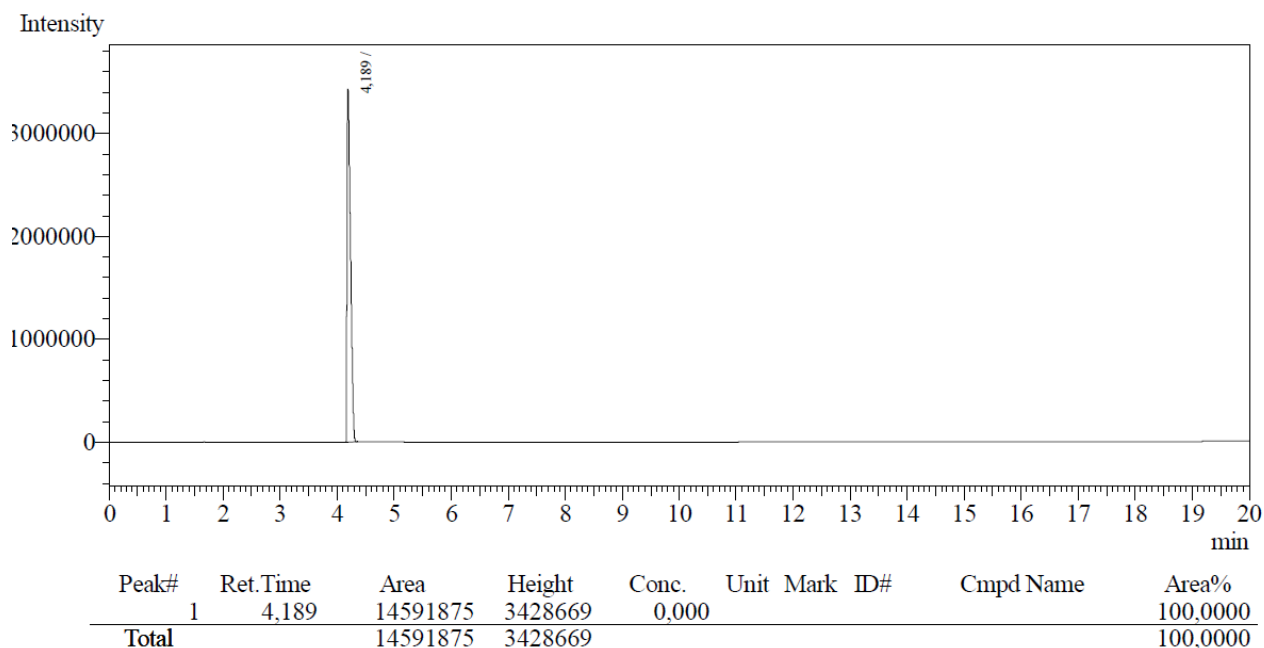


Figura 47 – Cromatograma do diclorometano recuperado

Para a pequena escala descrita, partindo de 193,5g (150mL) de resíduo, foi gasto R\$ 0,51 para a destilação e R\$20,84 para as 4 análises via cromatografia gasosa totalizando R\$ 21,35 para recuperação de 144mL de solvente. Com base nestes dados, é possível supor que para a recuperação de 1L de diclorometano seriam gastos cerca de R\$ 3,54 na destilação e poderia ser realizada apenas uma análise no cromatógrafo custando R\$ 5,21 totalizando R\$8,75, valor menor que os R\$22,00 gastos pelo IQ na compra de novo solvente e sem a necessidade de enviar para incineração um resíduo ótimo para ser recuperado.

Tabela 18 – Análise de custos do diclorometano da graduação

	Valor para 150mL de resíduo	Valor supondo recuperação de 1L de solvente
Gasto evitado com o descarte	R\$0,51	R\$3,43
Gasto evitado com a recompra	R\$3,30	R\$22,00
Gasto para recuperar	-R\$21,35	-R\$8,75
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	-R\$17,54	R\$16,68

O segundo experimento, por ser o último a ser realizado pelos alunos e ser um solvente já trabalhado, foi deixado como um teste. Não houve acompanhamento no recolhimento do resíduo e no final da semana ao buscar-

se a bombona descobriu-se que foram coletados apenas cerca de 10mL de CH_2Cl_2 . No experimento de extração e separação dos constituintes do óleo de cravo da Índia a utilização de CH_2Cl_2 para fazer duas extrações, se compararmos com a extração de cafeína, seria esperado obter-se ao menos dois litros de CH_2Cl_2 , o que não ocorreu.

CH_2Cl_2 é um solvente muito volátil, como descrito anteriormente, já era esperado haver perdas deste solvente no processo de extração e destilação no evaporador rotatório no laboratório. Visto que a mesma prática era realizada todos os dias durante uma semana, medidas para melhorar o recolhimento e evitar perdas foram tomadas. Algo que visivelmente fez diferença foi o cuidado com a pressão da bomba de vácuo, algumas bombas permitem regular o vácuo e, deixando no mínimo de sucção, foi possível reter maior quantidade de CH_2Cl_2 no frasco coletor. A ideia foi repassada durante a semana para as demais turmas, porém foi reportado resistência por parte de alguns professores em não colocar a bomba de vácuo com o vácuo no máximo, provavelmente recusando mudanças do método tradicional realizado todos os outros semestres.

Foi utilizado ainda um sistema de *trap* duplo para evitar que o solvente fosse para a bomba, estes que foram mergulhados em gelo. O resfriamento proporcionado por água e gelo não foi suficiente para impedir a perda do CH_2Cl_2 , ainda que um pouco seja retido. Seria ideal a utilização de nitrogênio líquido como refrigerante, contudo isso requer gastos em valores que o setor da graduação não dispõe para os demais semestres. No entanto, deve-se levar em conta que o solvente que passa pelo *trap* e chega na bomba, está deteriorando a parte interna da mesma podendo vir a estragá-la, o que leva à conclusão que a manutenção não acaba por sair mais caro do que a prevenção com nitrogênio líquido ou um gelo seco com acetona.

Por último, a água que passa pelo evaporador rotatório vai para o esgoto, não um sistema fechado, água limpa, tratada está sendo jogada diretamente no ralo. Um circulador em um sistema fechado poderia ser de grande ajuda para recuperação deste solvente de trabalho, como também para haver um cuidado maior com o meio ambiente. Dependendo do líquido refrigerante, como por exemplo etilenoglicol, permitiria circular um líquido abaixo de 0°C no evaporador

rotatório, e provavelmente haverá mais solvente retido no frasco de recolhimento.

Ainda, foi observado durante as várias aulas práticas da semana diversos professores utilizando a bomba de vácuo e o evaporador rotatório de formas diferente. Há casos em que não foi ligado o vácuo, pelo fato do CH_2Cl_2 ser muito volátil, e então ser ligado apenas garantir que o sólido não possuísse resquícios de solvente no balão, outros deixam ligado o tempo todo, alguns acataram as sugestões de diminuir o vácuo, outros preferiam deixar o vácuo no máximo.

Os dados recolhidos neste experimento foram alarmantes, pois existe algum vazamento de diclorometano para o meio externo do sistema. O solvente pode estar passando direto pelos *traps* e indo para as bombas corroendo-as por dentro. E não são apenas danos materiais que estão sendo gerados com este problema, pois o diclorometano perdido está no ar onde alunos e professores respiram e é um solvente tóxico. Pode estar indo também pelo ralo o que seria um grande problema ambiental, sem contar que em vários laboratórios os canos são feitos de PVC o qual é dissolvido em contato com CH_2Cl_2 .

4.8.3. Hexano

Em outra aula prática de extração, no experimento de extração do óleo de sementes de oleaginosas, é demonstrado o processo de extração contínua por meio do extrator Soxhlet. Este tipo de processo visa facilitar o processo de extração tornando-o mais prático, mais econômico, mais seguro e com um maior rendimento em material extraído. Geralmente são empregados quando o composto a ser extraído é pouco solúvel no solvente utilizado, quando o solvente possui custo elevado ou quando o soluto se encontra presente em baixa concentração na matéria-prima. Os processos contínuos possuem largo emprego industrial especialmente para a obtenção de óleos vegetais.

O conjunto extrator de tipo Soxhlet foi desenhado de modo a permitir que uma determinada quantidade de solvente puro passe repetidamente sobre a substância a extrair (realizando ciclos). Cada ciclo corresponde a uma extração

descontínua e o resultado final corresponde a uma “lavagem” quase total do material a ser extraído.

Apenas desta aula, seria esperado receber quase 10L de hexano do experimento, visto que cada dupla deveria encher um balão de 250mL até 2/3 do volume. O método de extração permite que o solvente passe várias vezes pelo material a ser extraído e após o tempo determinado o óleo é isolado evaporando o solvente em evaporador rotatório, assim também já se esperava a obtenção de um solvente relativamente puro já que no caso da recuperação do solvente orgânico a impureza é o produto do experimento realizado.

Devido à impossibilidade de retirar do almoxarifado e manejar 10L de hexano, de acordo com os técnicos responsáveis pelo preparo da aula prática, já é de rotina após cada dia de realização da prática o hexano ser destilado pelos próprios técnicos e reutilizado no próximo dia, sendo descartado apenas no último dia de prática.

Assim, chegou ao CGTRQ cerca de 4 litros de hexano. Visto que o laboratório de origem já reutilizava o produto destilado, neste trabalho buscou-se verificar as condições do solvente após uma destilação fracionária para avaliar se realmente era necessário o descarte do solvente como resíduo após toda a semana de uso.

Realizou-se uma destilação em pequena escala partindo-se de 71,6g (100mL) do resíduo que foi recolhido em duas frações. A primeira fração pesando 11,3g é referente ao início da destilação cuja primeira gota foi observada a 44°C rapidamente subindo até 59°C e recolhido até a temperatura de 61°C. A segunda fração, de massa 55,1g, destilou de 61°C até 68°C quando foi encerrada a destilação.

As amostras foram analisadas via cromatografia gasosa com coluna polar RTX-WAX. Pode-se observar que na primeira fração (Figura 48) existem algumas impurezas que não passam de 3% em área do cromatograma proveniente de outros solventes como diclorometano, acetato de etila e acetona. Enquanto que na segunda fração (Figura 49), majoritária, é encontrado 99%+ de hexano na amostra, impureza de diclorometano 0,2% em tempo de retenção

4,25 min, resultados provenientes de análises de co-injeção com solventes padrão.

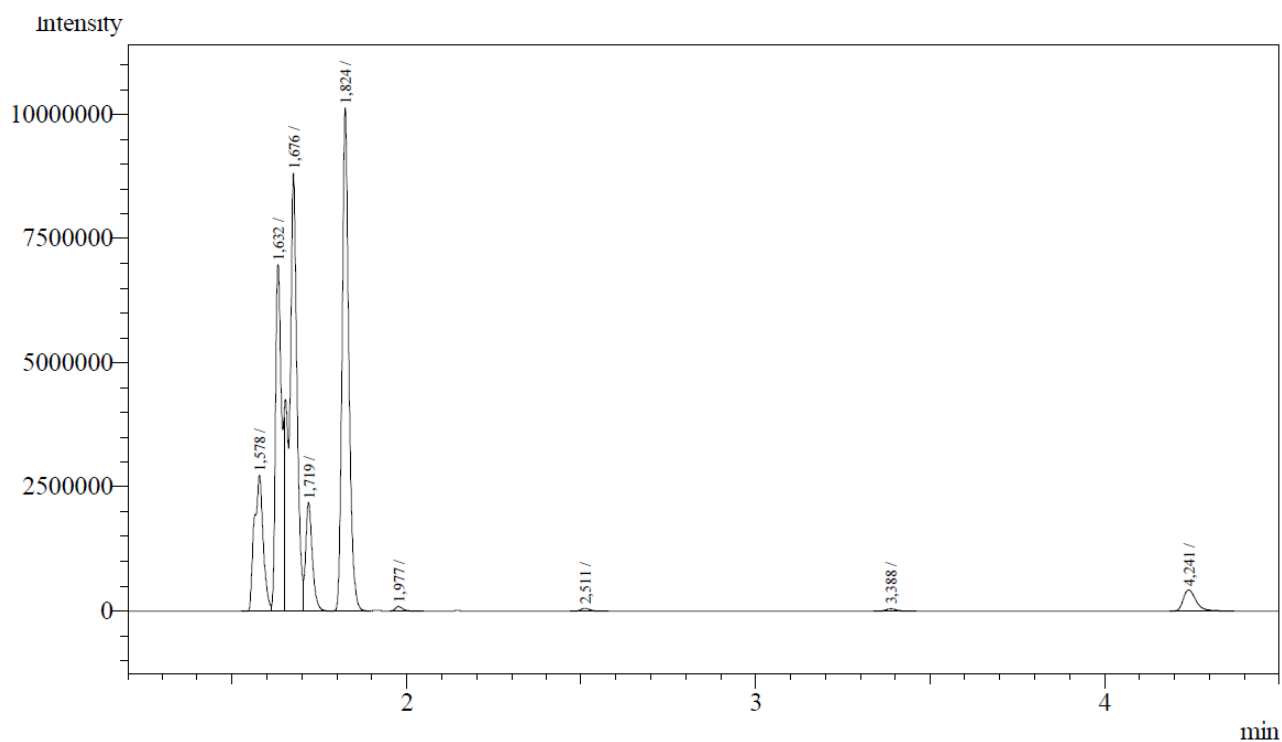


Figura 48 – Cromatograma da primeira fração de hexano destilado

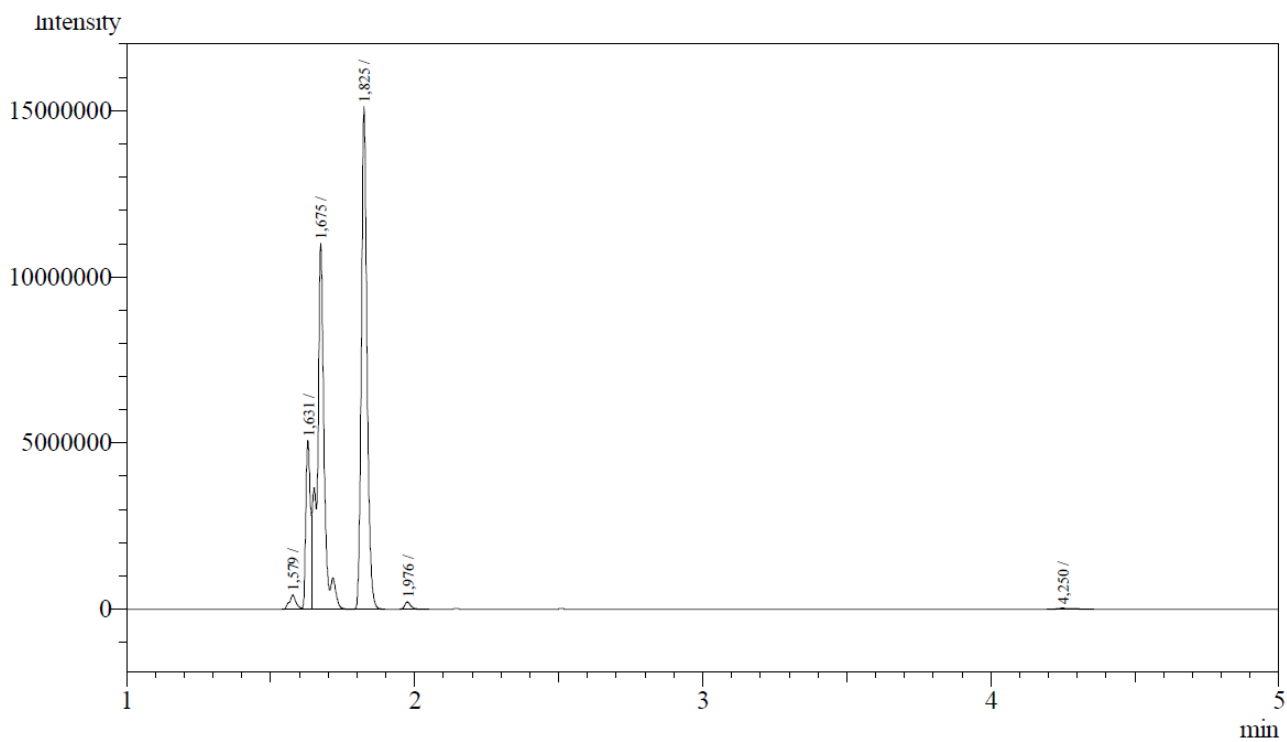


Figura 49 – Cromatograma da segunda fração de Hexano destilado

Com base nos resultados obtidos da destilação, pode-se concluir que o hexano destilado proveniente dos resíduos de prática do laboratório de ensino é possível ser reutilizada para qualquer outro propósito. Foi recuperado 93% de hexano constatando 99%+ de pureza. A cabeça da destilação contém outros solventes, porém provavelmente são impurezas adquiridas no evaporador rotatório. Ressalta-se assim a importância de evitar contaminação com outros resíduos, visto que podia-se obter um solvente com maior grau de pureza havendo maior cuidado com a limpeza dos equipamentos, por mais que o nível de contaminação não deva afetar a utilização deste solvente para qualquer outra atividade.

Para a pequena escala descrita, partindo de 71,65g (100mL) de resíduo, foi gasto R\$ 0,27 para a destilação, sem levar em conta o gasto com água, R\$ e R\$10,42 para as 2 análises via cromatografia gasosa totalizando R\$ 10,69 para recuperação de 93mL de solvente. Com base nestes dados, é possível supor que para a recuperação de 1L de hexano seriam gastos cerca de R\$ 2,90 na destilação, e poderia ser realizada apenas uma análise no cromatógrafo custando, visto que não é necessário separar em mais frações, R\$ 5,21, totalizando R\$ 8,11, valor menor que os R\$27,00 que o IQ gasta ao comprar um litro de hexano.

Tabela 19 – Análise de custos do hexano da graduação

	Valor para 150mL de resíduo	Valor supondo recuperação de 1L de solvente
Gasto evitado com o descarte	R\$0,20	R\$3,85
Gasto evitado com a recompra	R\$2,51	R\$27,00
Gasto para recuperar	-R\$10,69	-R\$8,11
Ganho dado à UFRGS por meio do processo	-R\$7,98	R\$22,74

A prática realizada pelos técnicos seria suficiente para recuperação do resíduo para reutilização no laboratório. Contudo destilação de “pequenas quantidades” diariamente gera um aumento de perdas de solvente e aumento no gasto de energia e, por não haver circulador, gasto de água. Sendo assim deixou-se em aberto para o grupo responsável pelas aulas práticas na

graduação decidir se prefere manter realizando esse processo ou desejaria repassar ao CGTRQ, que possui um destilador *spinning band* semi-automatizado para destilação de grandes escalas de até 7L e que a água tem circulação interna poupando assim água, luz, solvente e mão-de-obra dos técnicos.

5. CONCLUSÕES

Foram estudados com resultados bastante promissores 11 tipos de resíduos químicos de solventes orgânicos halogenados ou não halogenados, proveniente de laboratórios de pesquisa, ensino de graduação e de empresas externas à Universidade, dos quais já se têm finalizados os estudos e o desenvolvimento de métodos de recuperação de 8 produtos, podendo estes métodos serem aplicados tanto pelo CGTRQ, quanto pelos laboratórios de origem dos resíduos, quando em volumes menores.

Em termos gerais, este trabalho se valeu de processos utilizados corriqueiramente nos laboratórios, como secagem de solventes e destilações, para o desenvolvimento de metodologias focadas na recuperação de amostras reais de resíduos gerados pelos laboratórios da UFRGS, havendo constante necessidade de investigação do conteúdo dos mesmos para tomada de decisões quanto ao processo necessário para a obtenção de um solvente ou mistura de solventes que possa ser reutilizado.

O acetato de etila foi recuperado com um rendimento de 81%, seco e pronto para reuso, retornou para o laboratório de origem, onde o professor chefe do laboratório trouxe um *feedback* positivo em relação ao solvente recuperado. Da mesma forma, da mistura complexa de xilol foi possível recuperar-se xilol, com mistura determinada de isômeros, com rendimento de 74%, pronto para reutilização pelos laboratórios. Esse método inclusive já é rotineiramente utilizado pelos técnicos do CGTRQ que já retornou mais de 200L de xilol para os laboratórios de origem. Ambos os trabalhos ainda demonstraram que são autossustentáveis visto que o custo para realizar a recuperação é menor que o necessário para enviar para descarte e compra de novos solventes para o laboratório.

Solventes provenientes de empresas, como o hexano e o clorofórmio descritos neste trabalho, demonstraram maior facilidade de trabalho devido a serem resíduos homogêneos, em grandes volumes e com poucas impurezas, entrada periódica e constante no Centro, o que favorece muito para manter os métodos criados em funcionamento. Foi possível recuperar 94% em massa de hexano puro com apenas uma destilação que, apesar de não ter retornado para

o laboratório gerador, pode ser reencaminhado para outro laboratório interno da Universidade. O clorofórmio demonstrou ótimos dados em pequena escala, podendo ser recuperado 98% em massa de clorofórmio a partir do resíduo. Em breve deve ser realizadas destilações em grande escala com este material.

Apesar de haver algumas metodologias para separação de misturas azeotrópicas descritas na literatura⁸⁴, em sua grande maioria, tendem a utilizar de um terceiro componente para separar os componentes do azeótropo ou métodos de quantificação necessitando de outros reagentes para servir como padrões para tal inferência. Destaca-se que os processos anteriores citados foram evitados, pois geram novos resíduos a partir de solventes ou reagentes outrora puros o que não é a intenção do trabalho.

Desenvolveu-se também um método analítico que viabiliza a recuperação de misturas de hexano e acetato de etila, muito utilizadas em laboratórios de síntese orgânica, em alta quantidade por meio de análises de cromatografia gasosa, onde nenhum método semelhante foi encontrado na literatura, sendo recuperados e quantificados três misturas provenientes de três laboratórios de pesquisa diferentes. Novos estudos utilizando refratômetro devem ser realizadas a fim de reduzir o custo do método e viabilizando outras instituições desprovidos de equipamento de cromatografia gasosa poder recuperar seus resíduos.

Foi demonstrado, no caso do diclorometano de laboratório de pesquisa, ser possível recuperar um solvente puro, no entanto, devido ao reagente precipitante da impureza possuir um custo mais elevado inviabiliza o método. Novos testes ainda deverão ser realizados, inclusive para verificar a possibilidade de reutilização deste solvente mesmo com a pequena quantidade de acetona presente, que certamente não causará problemas na maior parte das utilizações do CH_2Cl_2 .

Proveniente da Faculdade de Agronomia, o resultado do etanol com polpa de caqui se mostrou eficiente na medida que se consegue recuperar 91% em massa de etanol hidratado, que o professor responsável alegou suprir a necessidade do laboratório de origem utilizando como, por exemplo, etanol para limpeza de vidraria. Todos os 40L que chegaram ao CGTRQ já foram recuperados pelos técnicos utilizando os dados deste trabalho e em breve este solvente deve retornar para o gerador. O resíduo contendo etanol, formaldeído

e ácido acético se demonstrou interessante devido a formação de novas impurezas devido a reações que ocorrem ao não haver pré-tratamento do resíduo, após tratamento do resíduo, foi possível recuperar 86% em massa de etanol hidratado, ótimo resultado levando-se em conta que a “mistura FAA” como denominam os geradores possui proporção de 90% etanol, 5% ácido acético e 5% formaldeído. Em breve deve ser recuperado em grande escala o solvente proveniente deste resíduo.

Dentre os solventes oriundos de laboratórios da graduação estudados no semestre 2016/2 todos os solventes recolhidos foram possíveis de recuperar e para o momento que a Universidade está passando, de corte de gastos é um ótimo resultado, pois ao invés dela ter que gastar com o descarte destes resíduos o solvente recuperado pode ser reutilizado nos próximos semestres evitando o gasto com compra de novos solventes e descarte de resíduos desnecessários.

É importante lembrar que deve-se evitar a contaminação com outros resíduos, visto que já foi constatado que a coleta seletiva ajuda na reciclagem do solvente e neste caso uma contaminação poderia tornar o processo mais caro ou até inviabilizar o mesmo. E pelo que foi constatado neste trabalho, graças ao cuidado no descarte, o processo de recuperação foi simplificado.

Ainda se demonstrou a inviabilidade da recuperação de acetona, na medida em que o resíduo disponível continha muitas misturas inseparáveis, o que demonstra a limitação do método de destilação, mas sobretudo enfatiza a necessidade de se criar uma cultura de coleta seletiva de resíduos, com a conscientização dos geradores, fator de mais alta relevância para um futuro projeto de gestão sustentável de resíduos.

Já é de prática do IQ que todo novo aluno de iniciação científica deva passar pelo treinamento de descarte de resíduos, no entanto, isto deveria se estender a todos os alunos de química. Verificou-se que nas aulas práticas alunos que apareciam com 6 béqueres ao mesmo tempo na hora de jogar o resíduo fora e nem sabiam o que tinha em cada béquer. Seria interessante reforçar nas aulas práticas que o trabalho não acaba na bancada, também é dever do aluno descartar o resíduo no local correto.

Ressalta-se a necessidade de revisão, por parte do Departamento de Química Orgânica sobre o processo de trabalho e descarte do diclorometano, pois está sendo perdido para o ambiente. Está afetando a saúde das pessoas

dentro dos laboratórios e do ponto de vista econômico é um desperdício visto que é um solvente que não é barato e foi demonstrado alta capacidade de recuperação se o rejeito chegar ao CGTRQ.

Do ponto de vista econômico, todas as destilações que foram realizadas em grande escala demonstraram alta valorização do resíduo que chegou ao Centro e em todos os casos sendo processos autossustentáveis. Outros solventes que se encontram ainda no estágio de pequena escala, demonstraram resultados muito promissores e que provavelmente poderão se enquadrar na categoria dos processos autossustentáveis.

Por último, o grupo de pesquisa seguirá trabalhando com recuperação de solventes provenientes de resíduos e inclusive já possuem novos resultados que devem ser apresentados no Salão de Iniciação Científica de 2017. Também, um novo estagiário iniciou no segundo semestre deste ano um trabalho junto com o CGTRQ implementando os métodos criados neste trabalho, assim, otimizando processos que se encontram aqui.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Amaral, S. T.; Machado, P. F. L.; Peralba, M. C. R.; Camara, M. R.; Santos, T.; Berleze, A. L.; Falcão, H. L.; Martinelli, M.; Gonçalves, R. S.; Oliveira, E. R.; Brasil, J. L.; Araújo, M. A.; Borges, A. C. A.; Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, *Quím. Nova* **2001**, *24*, 419-423.
2. Barbalace R. C. *The History of Waste*. **2003**. Disponível em <<https://environmentalchemistry.com/yogi/environmental/wastehistory.html>> Acesso em: 2 de maio de 2017.
3. William R.; Murphy C.; *Rubbish! The Archaeology of Garbage*, Harper Collins Publishers. **1992**.
4. Valle, C. E.; *Qualidade Ambiental: ISO 14000*. Editora SENC São Paulo. **2002**.
5. Dias, G. F. *Educação Ambiental: princípios e práticas*. 9ª ed. São Paulo: Editora Gaia, **2010**.
6. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change adotado na COP3 em Kyoto, Japão, em 11 de dezembro de **1997**.
7. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; “Green Chemistry” – Os 12 Princípios da Química Verde e a sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Quím. Nova* **2003**, *26*, 123-129
8. Torres, E. M. M.; A Necessidade de Redução da Geração de Resíduos nos Processos de Fabricação – Uma Proposta para Adoção da Auditoria de Resíduos, como elemento deflagrador de um processo de renovação industrial. *Rev. de Quím. Ind.* **1996**, *704*, 12.
9. Sanseverino, A. M. Síntese orgânica limpa. *Quím. Nova*, **2000**, *23*, 102-107

10. Nolasco, F. R.; Tavares, G. A. Implantação de Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos Laboratoriais em Universidades: Análise Crítica e Recomendações. *Eng. Sanit. Ambient.* **2006**, *11*, 118-124
11. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. **2004**.
12. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.006: Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro. **2004**.
13. Department for Economic and Social Information and Policy Analysis; *Glossary of Environment Statistics*. United Nations, New York **1997**.
14. Editorial Board/Aims & Scope. *Waste Management*. **2015**, *37*, Page IFC.
15. Aragão, A. O princípio do poluidor-pagados. Pedra angular da política comunitária do ambiente. In: Benjamin, A. H.; Leite, J. R. M. *Direito ambiental para o século XXI* – Instituto O Direito por um Planeta Verde, São Paulo, **2014**.
16. Nicol, C. W. Minamata: a Saga of Suffering and Hope, **2012**. Disponível em <<http://www.japantimes.co.jp/life/2012/10/07/environment/minamata-a-saga-of-suffering-and-hope>>. Acesso em: 2 de maio de 2017.
17. O Globo, Negligência da Union Carbide mata 4500 pessoas e contamina 200 mil na Índia, **2013**. Disponível em: <<http://acervo.oglobo.globo.com/fatos-historicos/negligencia-da-union-carbide-mata-4500-pessoas-contamina-200-mil-na-india-9911622>> Acesso em: 2 de maio de 2017.
18. Vargas, B. Fepam suspende atividades de empresa investigada por alterações na água de Porto Alegre, Zero Hora **2016** <<http://zh.clicrbs.com.br/rs/porto-alegre/noticia/2016/08/fepam-suspende-atividades-de-empresa-investigada-por-alteracoes-na-agua-de-porto-alegre-7233920.html>> Acesso em: 2 de maio de 2017

19. Brasil. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Diário oficial da União: Brasília. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938.htm> Acesso em: 20 de agosto de 2017.

20. Brasil. **Constituição Federal. (1988)**. Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília: 1988. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicaocompilado.htm> Acesso em: 20 de agosto de 2017.

21. Brasil. **Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Diário oficial da União: Brasília. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm> Acesso em 20 de agosto de 2017.

22. Brasil. **Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n.9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário oficial da União: Brasília. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em: 20 de agosto de 2017.

23. Knox, A. *An Overview of Incineration and EFW Technology as Applied to the Management of Municipal Solid Waste (MSW)*. ONEIA Energy Subcommittee, University of Western Ontario, **2005**. Disponível em: <<http://www.durhamenvironmentwatch.org/Incinerator%20Files%20II/OverviewOfIncinerationAndEFWKnox.pdf>> Acesso em: 20 de agosto de 2017

24. Shaub, W. M.; Tsang W. Dioxin Formation in Incinerators. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 721-730.

25. Travis, C. C.; Cook, S. C. *Hazardous Waste Incineration and Human Health*, CRC Press, Boca Raton, USA, **1989**.

26. Hay, A. W. M. Defoliants: The Long-Term Health Implications. In: Austin, J. E.; Bruch, C. E. *The Environmental Consequences of War: Legal,*

Economic, and Scientific Perspectives. Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2000**. p. 402-425.

27. Brasil. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 316/2002, de 29 de outubro de 2002. Publicação DOU nº 224, de 20/11/2002, págs. 92-95. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=338>> Acesso em: 20 de agosto de 2017.

28. Bolwerk, R. Co-processing of Waste and Energy Efficiency by Cement Plants. *Parallel session Innovative energy efficiency examples of different industrial sectors – Energy efficiency in the cement, metal and petrochemical industry*. **2004**. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.491.5354&rep=rep1&type=pdf>> Acesso em: 1 de maio de 2017

29. Santi, A. M. M. *Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer: investigação no maior pólo produtor de cimento do País, Região Metropolitana de Belo Horizonte, MG, sobre os riscos ambientais, e propostas para a Segurança Química*, 2003. 249f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Universidade de Campinas, Campinas, **2003**.

30. Felippes, B. A. de, Aguiar, J. G, Diniz, A. C. G. C. Sistema da qualidade em laboratórios: incentivo ao ensino, pesquisa e extensão *Revista de Ensino de Engenharia* **2011**, 30, 14-23.

31. Ashbrook, P. C.; Reinhardt, P. A. Hazardous wastes in academia. *Environ. Sci. & Technol.*, **1985**, 19, 1150-1155.

32. Izzo, R. M. Waste minimization and pollution prevention in university laboratories. *Chem. Health and Saf.*, **2000**, 7, 23-33.

33. Kaufman, J. A. *Waste Disposal in Academic Institutions*, : Lewis Publishers, New York, USA, **1990**.

34. Lunn, G.; Sansone, E. B. Safe disposal of highly reactive chemicals. *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 972-976.

35. Amour, M. A. *Hazardous laboratory chemicals disposal guide*. 3rd edition, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 2003.
36. Gerbase, A. E.; Coelho, F. S.; Machado, P. F. L.; Ferreira V. F. Gerenciamento de resíduos químicos em instituições de ensino e pesquisa. *Quím. Nova*. **2005**, *28*, 3-3.
37. Jardim, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Quím. Nova* **1998**, *21*, 671-673
38. Conto, S. M. Gestão de resíduos em universidades: uma complexa relação que se estabelece entre heterogeneidade de resíduos, gestão acadêmica e mudanças comportamentais. In: Conto, S. M. (Org.). *Gestão de resíduos em universidades EDUCS, Caxias do Sul*, **2010**.
39. Di Vitta, P. B.; Faria, D. L. A.; Marzorati, L.; Baptista, M.; Bertotti, M.; Serrano, S. H. P.; Di Vitta, C.; Baader, J. W. Gerenciamento de Resíduos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. *Anais do 2º Encontro Nacional De Segurança Em Química*, Porto Alegre, **2002**.
40. 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 em um campo universitário. *Quím. Nova* **2003**, *26*, 291-295.
41. Tavares, G. A. Implementação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP. Tese de Doutorado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, **2004**.
42. Coelho, F.; Lacerda, J. G. A.; Thomaz, E.; Carneiro, E. M.; Gomes, L.; Teixeira, E. N.; Solferini, V. N.; Coelho, R. F.; Furlani, R. P. Z.; Gândara, A. L. N.; Ponezi, A. L.; Rehder, V. L. G.; Causo Neto, J. P.; Romano, J. A. Implantação do Programa Institucional de Gerenciamento de Resíduos da Unicamp – Resultados preliminares. *Anais do 2º Encontro Nacional De Segurança Em Química*, Porto Alegre, **2002**.
43. Barbosa, D. P.; Oigman, S. S.; Costa, M. A. S.; Pacheco, E. B. Gerenciamento dos resíduos dos laboratórios do Instituto de Química da

Universidade Estadual do Rio de Janeiro como um projeto educacional e ambiental. *Eng. Sanit. Ambient.* **2003**, 8, 114-119.

44. Cunha, C. J. O programa de gerenciamento dos resíduos laboratoriais do departamento de química da UFPR, *Quím. Nova* **2001**, 24, 424-427.

45. Sassioto, M. L. P.; Salvador, N. N. B.; Corneto, E. C. Gerenciamento de resíduos químicos na Universidade Federal de São Carlos. *Anais do 3º Encontro Nacional De Segurança Em Química*, Niterói, **2004**.

46. Afonso, J. C.; Noronha, L. A.; Felipe, R. P. e Fredinger, N. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. *Quím. Nova* **2003**, 26, 602-611.

47. Dalston, R. C. R. Resíduos químicos e de saúde das USSF/UCB. *Anais do 3º Encontro Nacional De Segurança Em Química*, Niterói, **2004**.

48. Zanella, G. Gerenciamento de resíduos perigosos na FURB em conformidade com a NBR ISO 14001. *Anais do 2º Encontro Nacional De Segurança Em Química*, Porto Alegre, **2002**.

49. Campani, D. B.; Peralba, M. C. R.; Schmidt, V.; Loguercio, A. P.; Winckler, M. M.; Trein, M. R.; Oliveira, G. V.; Bazzo, A.; Santos, M. A. V.; Heitling, R. A. K. Gestão ambiental de resíduos na Universidade Federal do Rio Grande do Sul In: Conto, S. M. (Org.). Gestão de resíduos em universidades. EDUCS, Caxias do Sul: **2010**.

50. Demanan, A. S.; Funk, S.; Hepp, L. U.; Adário, A. M. S.; Pergher, S. B. C. Programa de gerenciamento de resíduos dos laboratórios de graduação da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim. *Quím. Nova* **2004**, 27, 674-677.

51. Bersch, G. A.; Gonçalves, C. V.; Machado, M. Gerenciamento de resíduos na UNIVATES. *Anais do 3º Encontro Nacional De Segurança Em Química*, Niterói, **2004**.

52. Conto, S. M.; Brustolin, I.; Pessin, N.; Schneider, E.; Beal, L. L. Gestão de resíduos na Universidade de Caxias do Sul: um processo de construção das atividades de ensino, pesquisa e extensão com responsabilidade socioambiental. In: Conto, S. M. (Org.). Gestão de resíduos em universidades. EDUCS, Caxias do Sul: **2010**.
53. Gomes, L. P. A gestão de resíduos na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) atendendo aos requisitos da ISSO 14001:2004 In: Conto, S. M. (Org.). Gestão de resíduos em universidades. EDUCS, Caxias do Sul: **2010**.
54. Martins, A. F.; Silveira, D. D. Gestão de resíduos em universidades: a experiência da Universidade de Santa Maria In: Conto, S. M. (Org.). Gestão de resíduos em universidades. EDUCS, Caxias do Sul: **2010**.
55. Kipper, L. M.; Mählmann, C. M.; Rodríguez, A. L.; Lopez, D. A. R.; Weiss, F.; Kist, L. T; Machado, Ê. L. Sistema de gestão ambiental com ênfase em processos circulares: o estudo de caso da Unisc In: Conto, S. M. (Org.). Gestão de resíduos em universidades. EDUCS, Caxias do Sul: **2010**.
56. Corrêa, L. B.; Mendes, P. M.; Corrêa, É. K. A gestão dos resíduos sólidos na UFPel: construção de políticas integradas na perspectiva da educação ambiental. In: Conto, S. M. (Org.). Gestão de resíduos em universidades. EDUCS, Caxias do Sul: **2010**.
57. Imbrosi, D.; Guaritá-Santos, A. J. M.; Barbosa, S. S.; Shintaku, S. F.; Monteiro, H. J.; Ponce, G. A. E.; Furtado, J. G.; Tinoco, C. J.; Mello, D. C.; Machado, P. F. L. Gestão de resíduos químicos em universidades: Universidade de Brasília em foco. *Quím. Nova* **2006**, 29, 404-409.
58. Cunha, C. J. O programa de gerenciamento dos resíduos laboratoriais do departamento de química da UFPR, *Quím. Nova* **2001**, 24, 424-427.
59. Jardim, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas: **2002**.

60. Vega, C. A.; Ojeda-Benítez, S.; Ramírez-Barreto, M. E. Mexican educational institutions and waste management programmes: a University case study. *Resour. Conserv. Recy.* **2003**, 39, 283-296.
61. Smallwood, I. M. *Solvent Recovery Handbook*, 2nd ed. Blackwell Science, Boca Raton, USA, **2002**.
62. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G. *Introduction to Organic Laboratory Techniques: a small approach*. 1st Ed. Belmont, USA, **1998**.
63. Koretsky, M. D. Termodinâmica para engenharia química. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, **2007**.
64. Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. Perry's Chemical Engineer's Handbook. Chap. 13, 7th. ed.: McGraw-Hill, New York, USA, **1997**.
65. Black, C.; Ditsler, D. E. Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation. *Extractive and Azeotropic Distillation*. **1974**, 1, 1-15.
66. Merriman, R W. The azeotropic mixtures of ethyl acetate, ethyl alcohol, and water at pressures above and below the atmospheric pressure. Part I *J. Chem. Soc., Trans.*, **1913**, 103, 1790-1801
67. Roark, R. R. Spinning Band. US 5472574 A, 5 de dezembro, **1995**
68. Lesesne, S. D.; Lochte, H. L. A new type of semimicro fractionating column. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1938**, 10, 450-450
69. Birch, S. F; Gripp, V.; Nathan, W. S. Spinning band column for high vacuum fractionation. *J. Soc. Chem. Ind.*, **1947**, 66, 33-40
70. Nerheim, A. G. Fractionator with plastic spinning band. US 3080303 A, 5 de março, **1963**
71. Vasconcelos, C. *Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais*. 1999. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de Campinas, Campinas, **1999**.

72. Burfield, D. R.; Lee, K.; Smithers, R. H. Desiccant efficiency in solvent drying. A reappraisal by application of a novel method for solvent water assay. *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 3060-3065
73. Snyder, L. R.; Poppe, H. Mechanism of solute retention in liquid-solid chromatography and the role of the mobile phase in affecting separation: Competition versus "sorption" *J. Chromatogr. A*, **1980**, *184*, 363-413
74. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Disponível em: <<http://sdb.sdb.aist.go.jp>> Acesso em: 12 de setembro de 2017
75. Costa, K. N. S.; Pinheiro, I. O.; Calazans, G. T.; Nascimento, M. S. Avaliação dos riscos associados ao uso do xilol em laboratórios de anatomia patológica e citologia. *Ver. Bras. Saúde Ocup.*, **2007**, *32*, 50-56
76. Junqueira, L. C; Carneiro, J. *Histologia básica*, 11^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, **2008**
77. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological profile for xylenes (update)*. Atlanta, GA: Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, **2007**
78. Kandyala, R.; Raghavendra, S. C.; Rajasekharan, S. T. Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. *J. Oral Maxillofac. Pathol.*, **2010**, *14*, 1-5
79. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Integrated Risk Information System (IRIS). Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants: Xylenes, **2010**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/xylenes.pdf>> Acesso em: 30 de Julho de 2017
80. Fele, L.; Stemberger, N. Z.; Grilc, V. Separation of water + ethanol + (*o*-, *m*-, *p*-) xylene systems. *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, *45*, 784-791
81. Grob, R. L.; Barry, E. F. *Modern Practice of Gas Chromatography*, 4th edition. John Wiley & Sons Inc, New Jersey, USA, **2004**

82. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. Introdução a métodos cromatográficos. 7 ed. Editora da UNICAMP, Campinas, **1997**.

83. Jurna, I. Sertürner und Morphin – eine historische Vignette. *Der Schmerz*, **2003**, 17, 280-283

84. Guangzhong, L.; Yang, Y.; Peng, B. Batch extractive distillation of mixture methanol-acetonitrile using aniline as a solvent. *Pol. J. Chem. Technol.*, **2012**, 14, 48-53

ANEXOS

Anexo 1 – Carta aos professores das disciplinas QUI 02004 e QUI 02223

Prezado (a) professor (a),

Meu nome é Filipe Schwarz, sou estudante de mestrado em química pelo Programa de Pós-Graduação em Química, orientado pelo Prof. Dr. Silvio Dias. Para minha dissertação estou trabalhando junto ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) com o tema de Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório.

A minha pesquisa já abordou as áreas de pesquisa e extensão realizadas pela UFRGS e gostaria de sua cooperação este semestre para trabalhar com os resíduos gerados também pelo ensino na graduação. Realizei um levantamento sobre algumas práticas realizadas na Química Orgânica Experimental (tanto 004 quanto a 223) e identifiquei práticas que geram grandes quantidades de solventes orgânicos passíveis de purificação (SOPP). Estes solventes, uma vez recuperados, serão analisados e devolvidos à graduação para reutilização em outros semestres.

Para cada prática que houver algum SOPP será disponibilizado um recipiente devidamente identificado para o descarte. Evite contaminação com outros rejeitos, visto que já foi constatado que a coleta seletiva ajuda na reciclagem do solvente e neste caso uma contaminação poderia tornar o processo mais caro ou até inviabilizar o mesmo.

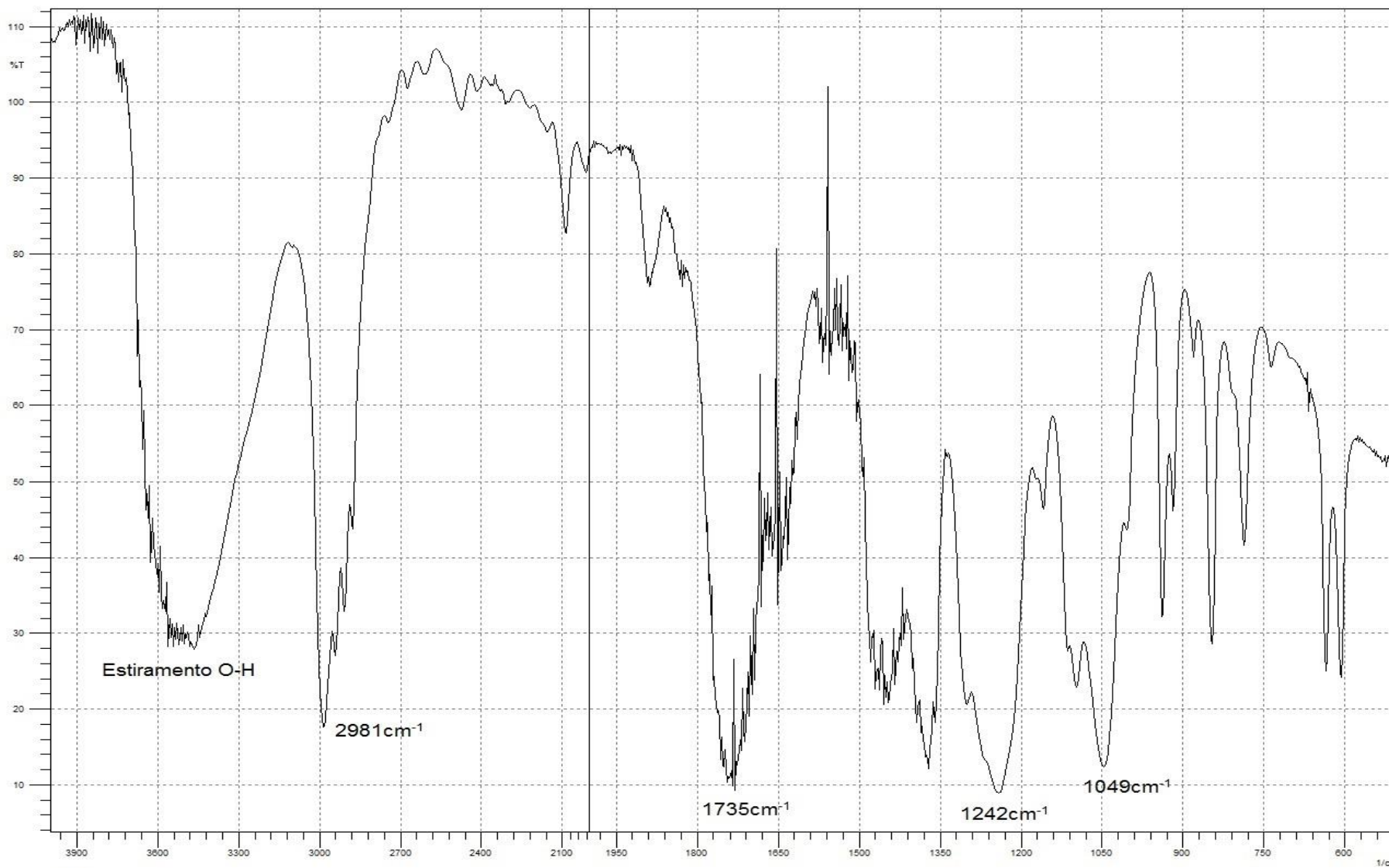
A seguir estão as práticas selecionadas com seu SOPP correspondente e volume estimado que será gasto no semestre (valores para 110 alunos ou 55 duplas matriculados na 004 e 223 juntas):

- Determinação do Coeficiente de Partição – Álcool Amílico (2,75 Litros)
- Extração da Cafeína – Diclorometano (2,75 Litros)
- Extração de óleo de oleaginosas – Hexano (9,5 Litros)
- Extração ácido-base. Extração e separação dos constituintes do óleo de cravo da índia – Diclorometano (5,5 Litros)

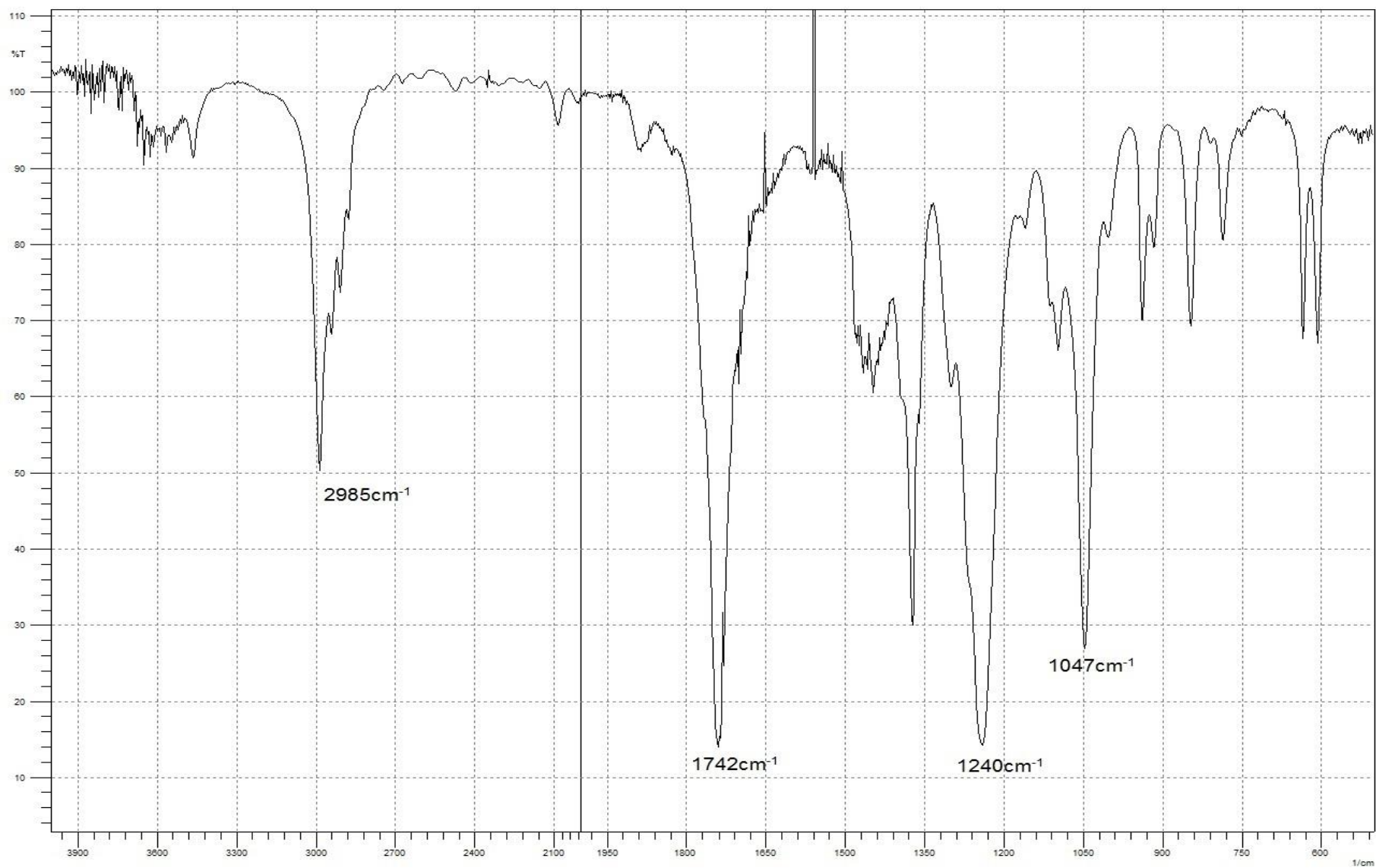
Desde já agradeço pela sua participação,

Filipe Schwarz

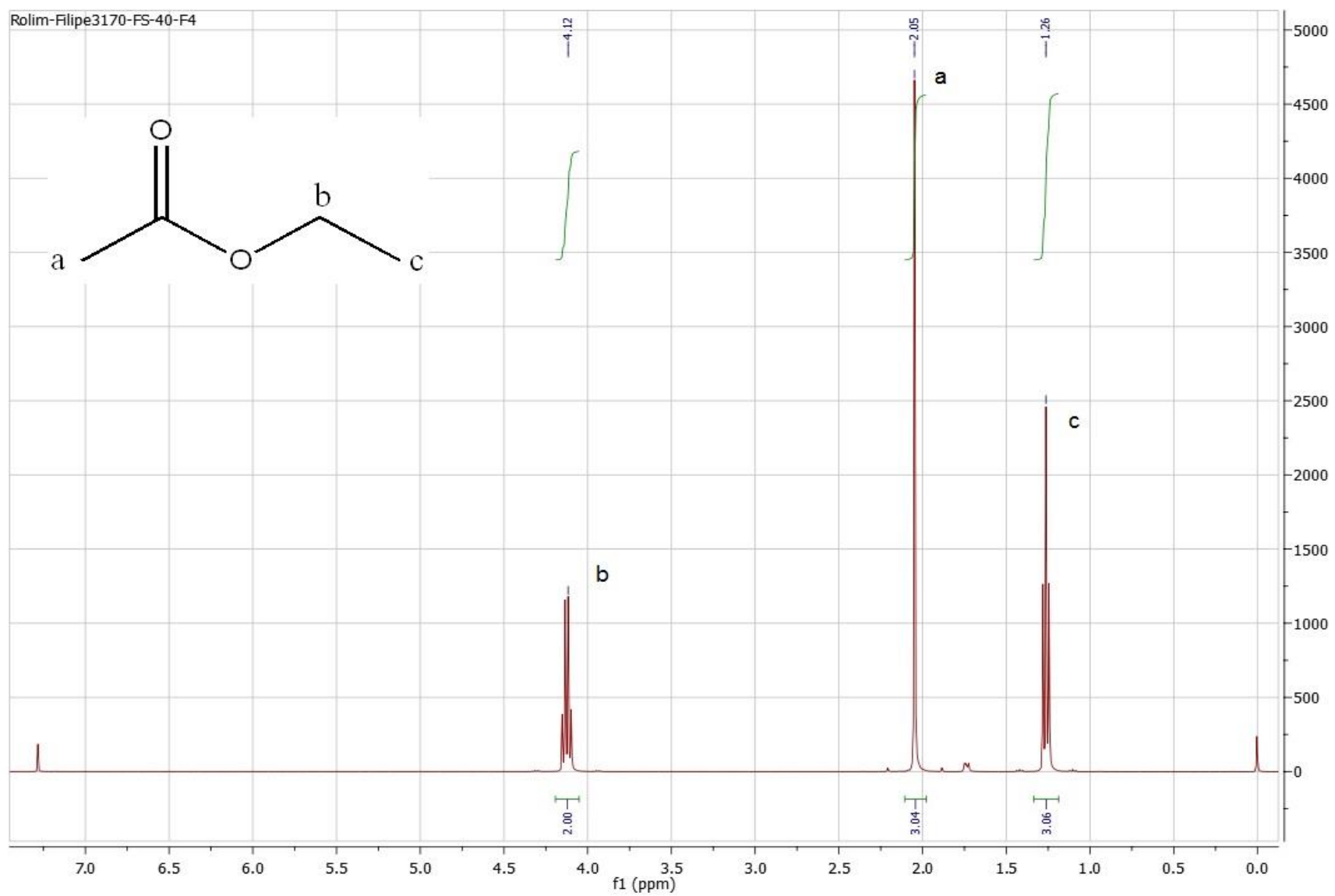
Anexo 2 – Espectro de IV da primeira fração da destilação de grande escala do Acetato de Etila proveniente da faculdade de Farmácia, contendo água



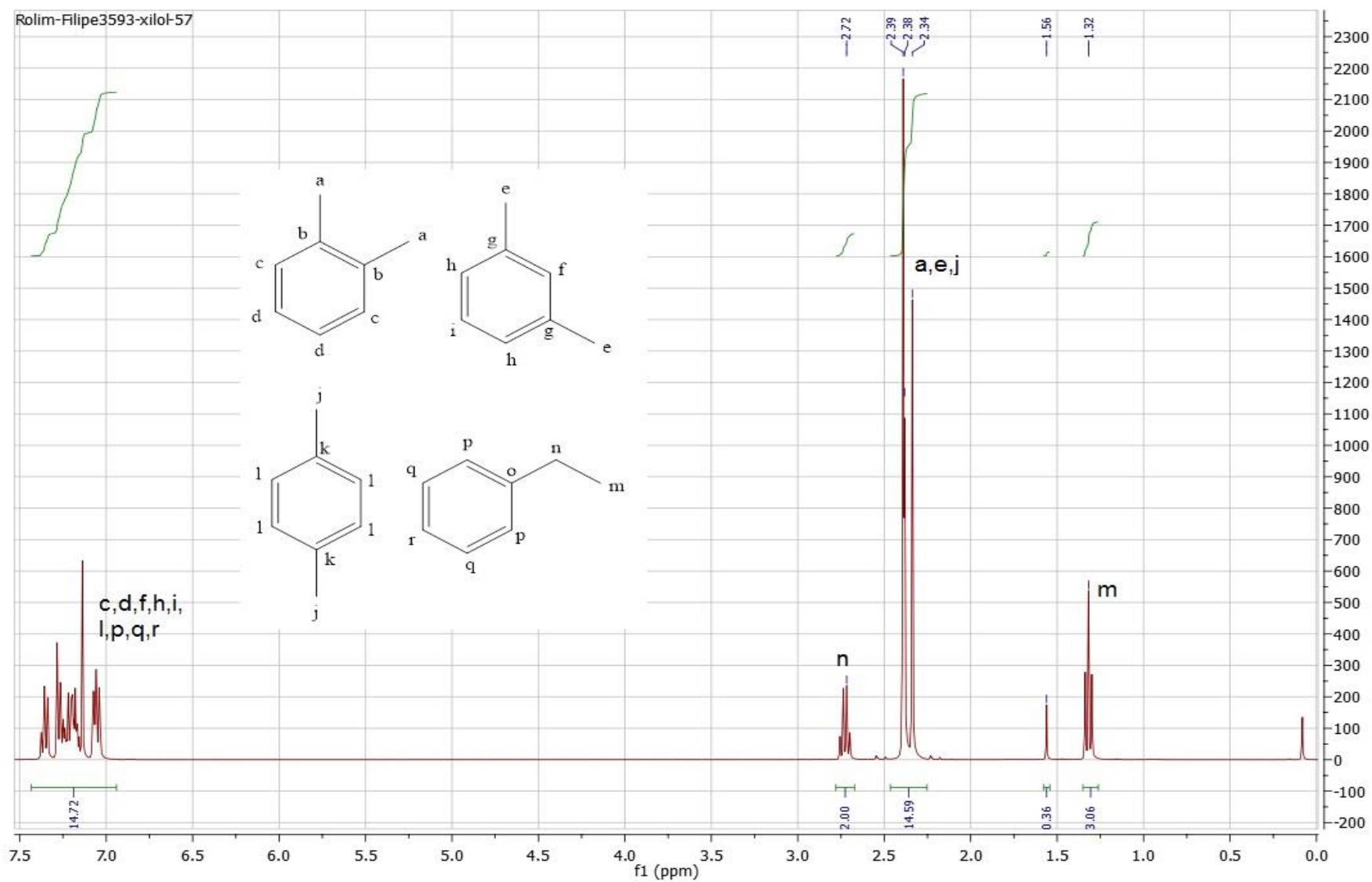
Anexo 3 – Espectro de IV da segunda fração da destilação de grande escala do Acetato de Etila da faculdade de Farmácia



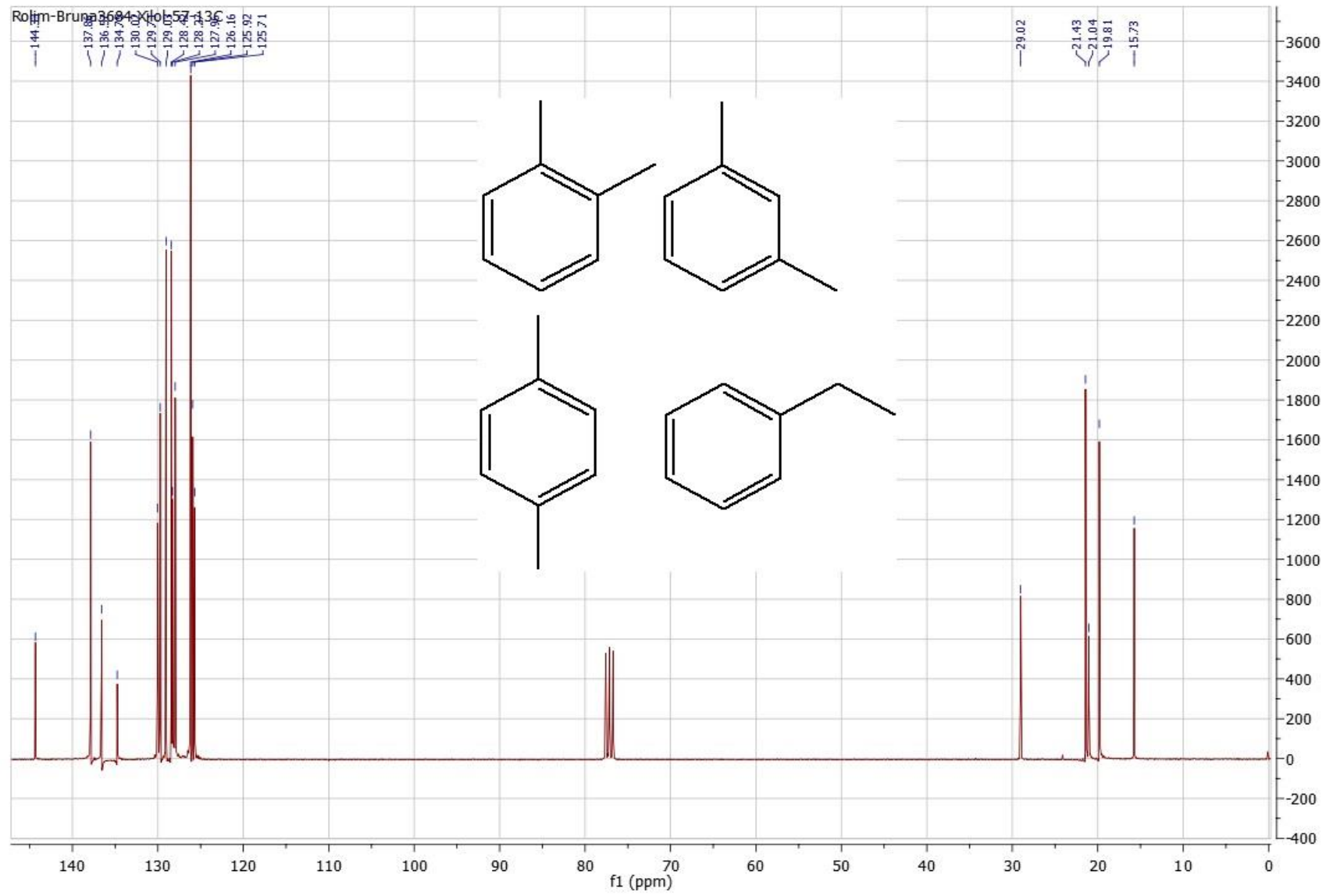
Anexo 4 – Espectro de RMN ¹H do Acetato de Etila recuperado da faculdade de Farmácia



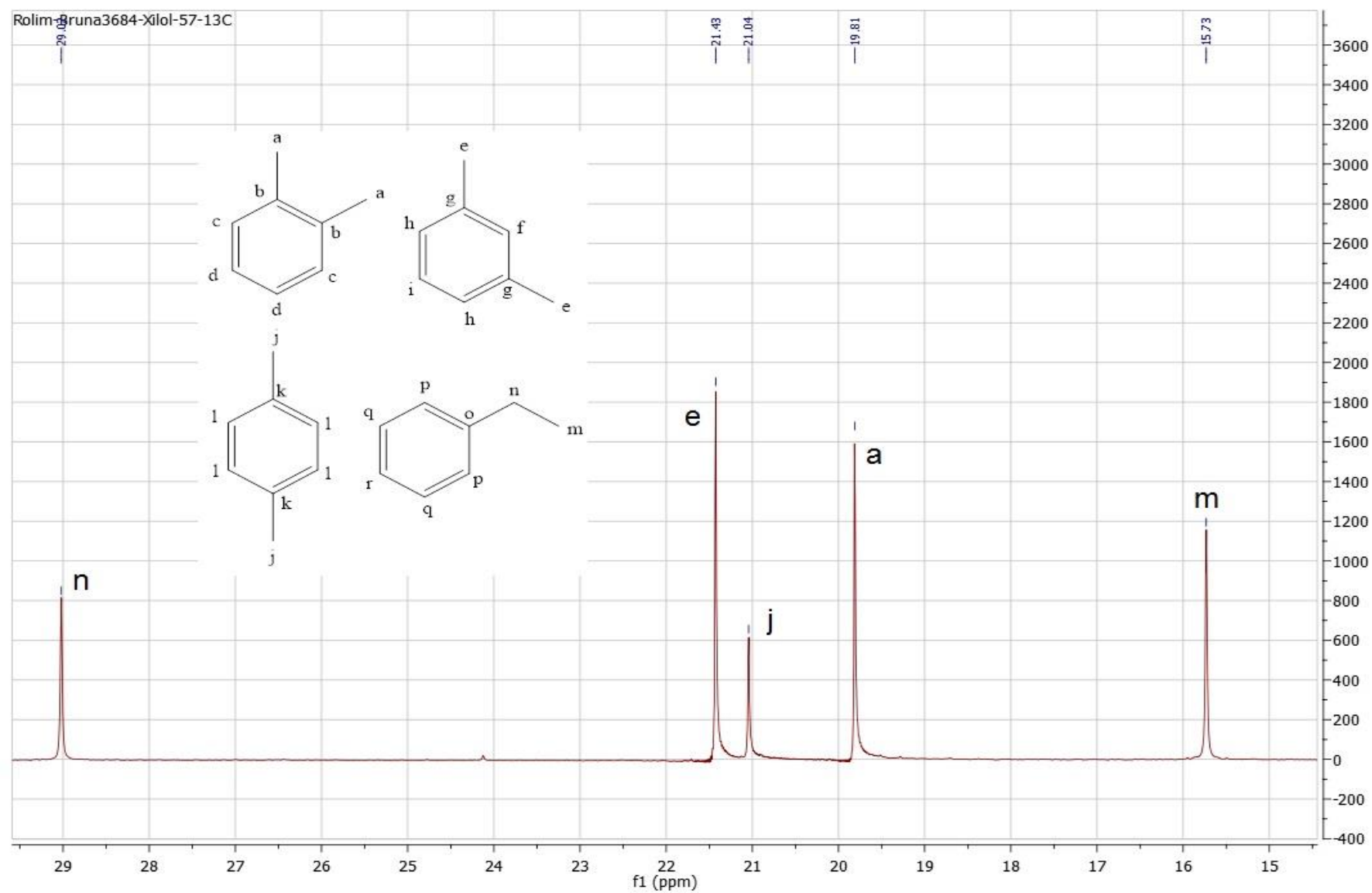
Anexo 5 – Espectro de RMN ¹H do xilol recuperado



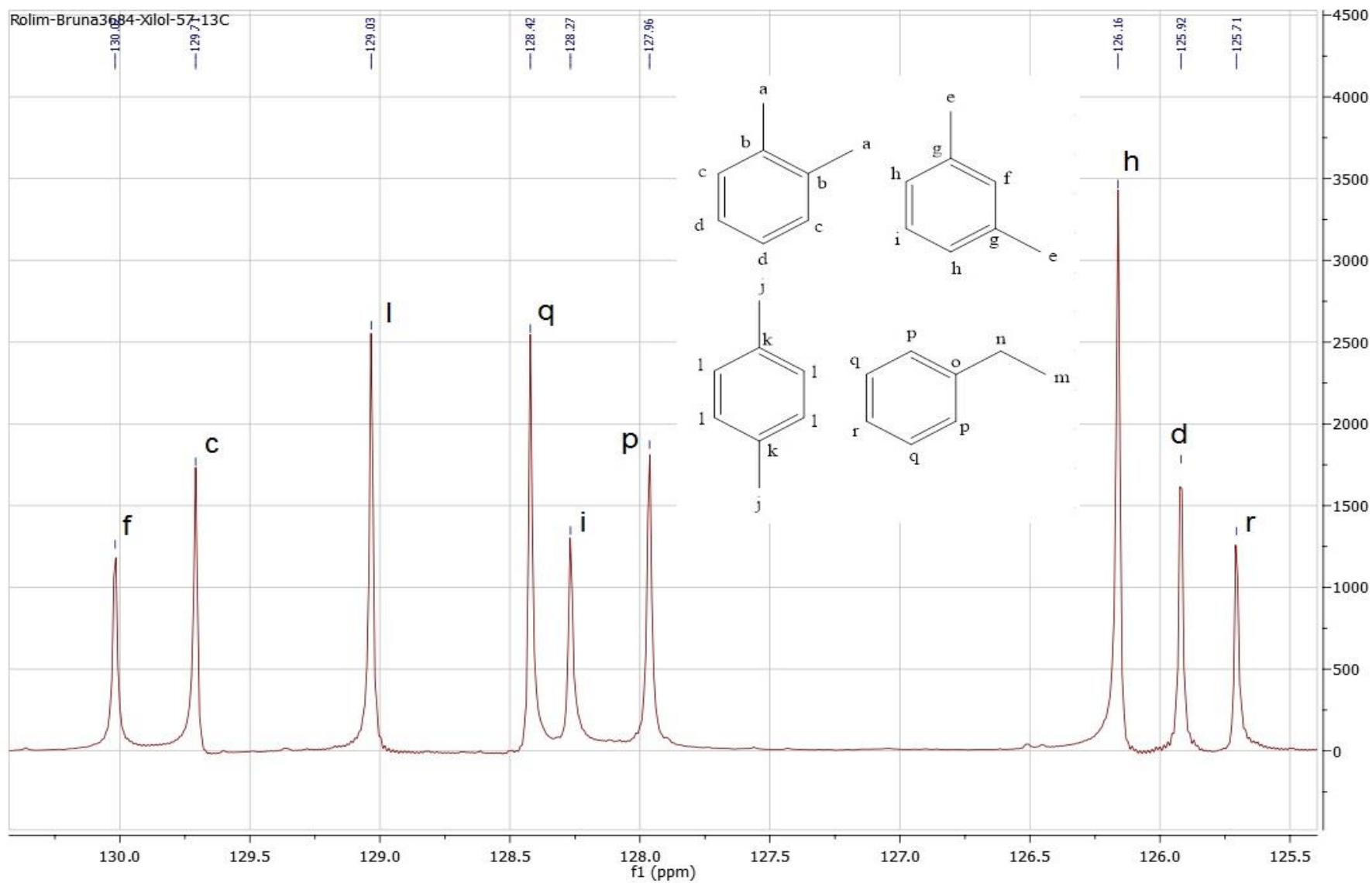
Anexo 6 – Espectro de RMN ¹³C do xilol recuperado



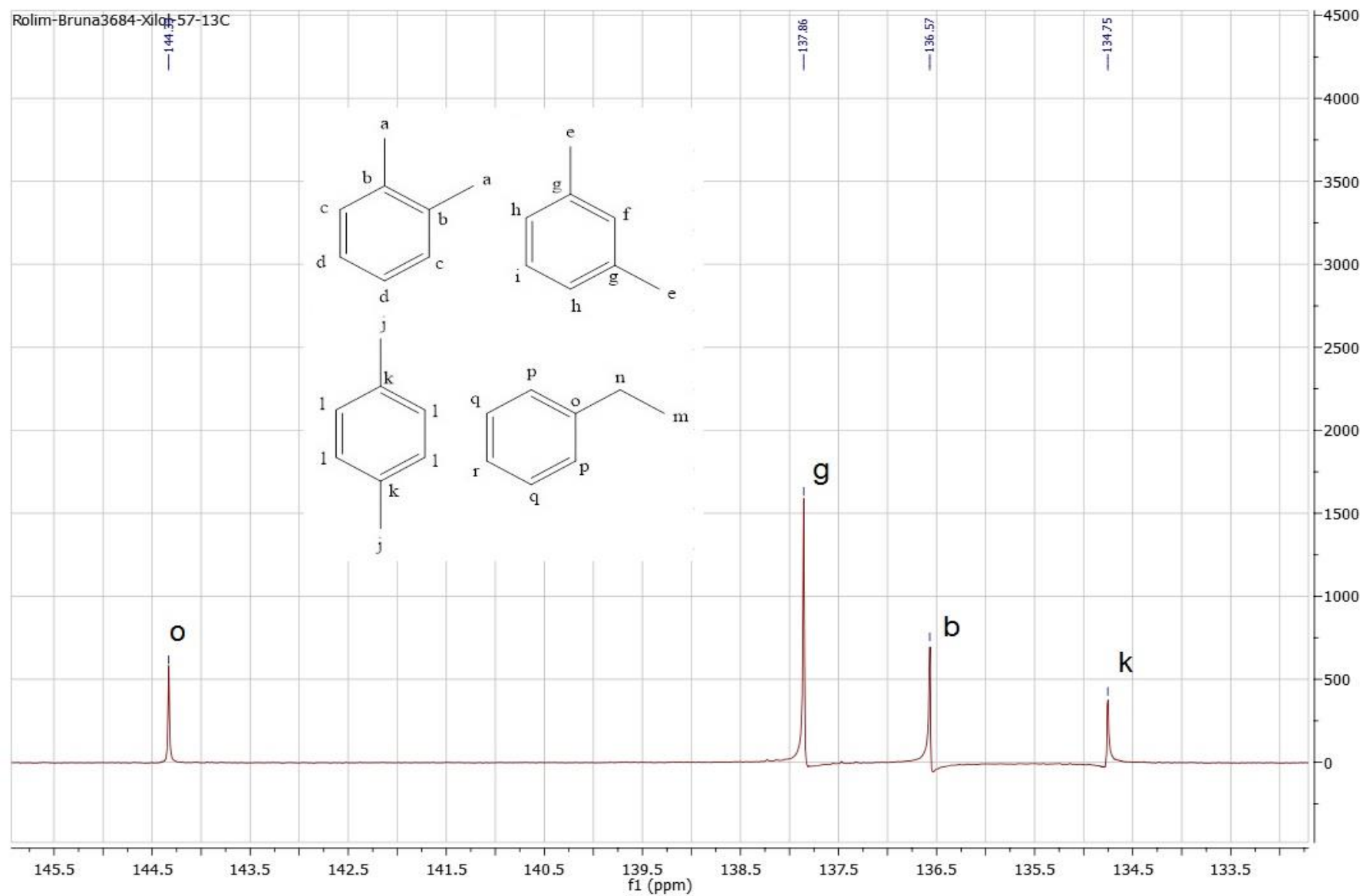
Anexo 6.1 – Espectro de RMN ^{13}C do xilol recuperado ampliado na região dos C primários e secundário



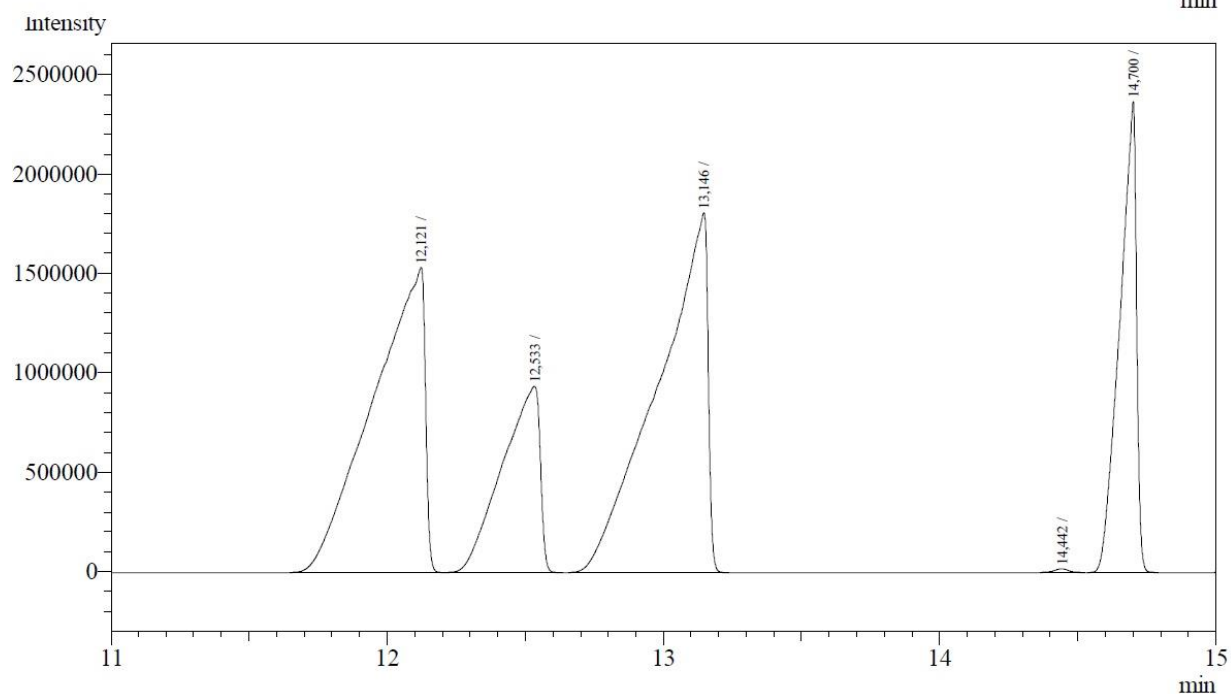
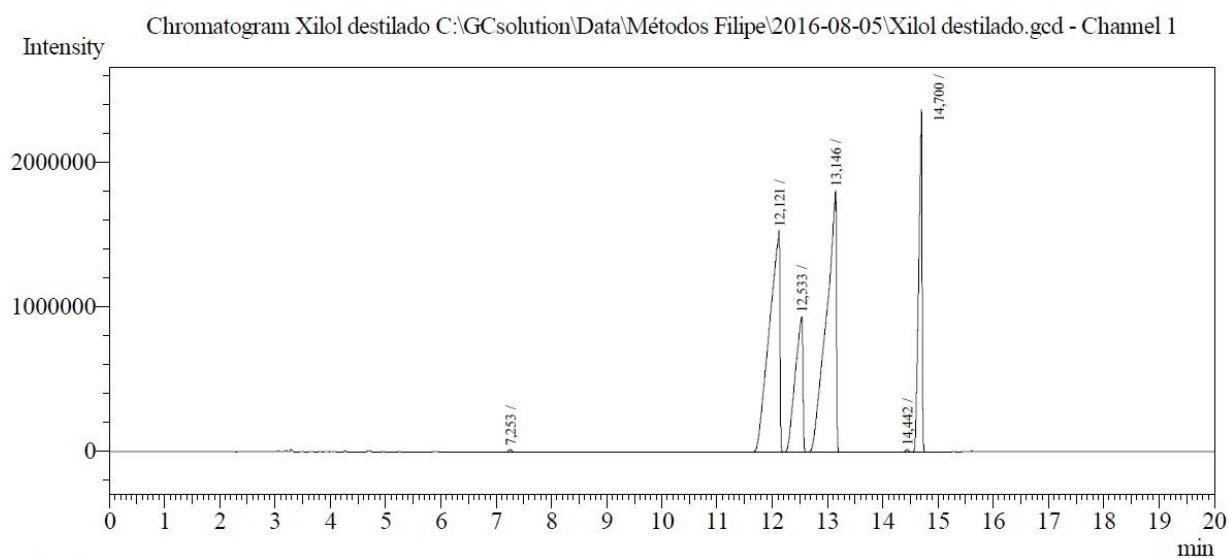
Anexo 6.2 – Espectro de RMN ^{13}C do xilol recuperado ampliado na região dos C terciários



Anexo 6.3 – Espectro de RMN ¹³C do xilol recuperado ampliado na região dos C quaternários

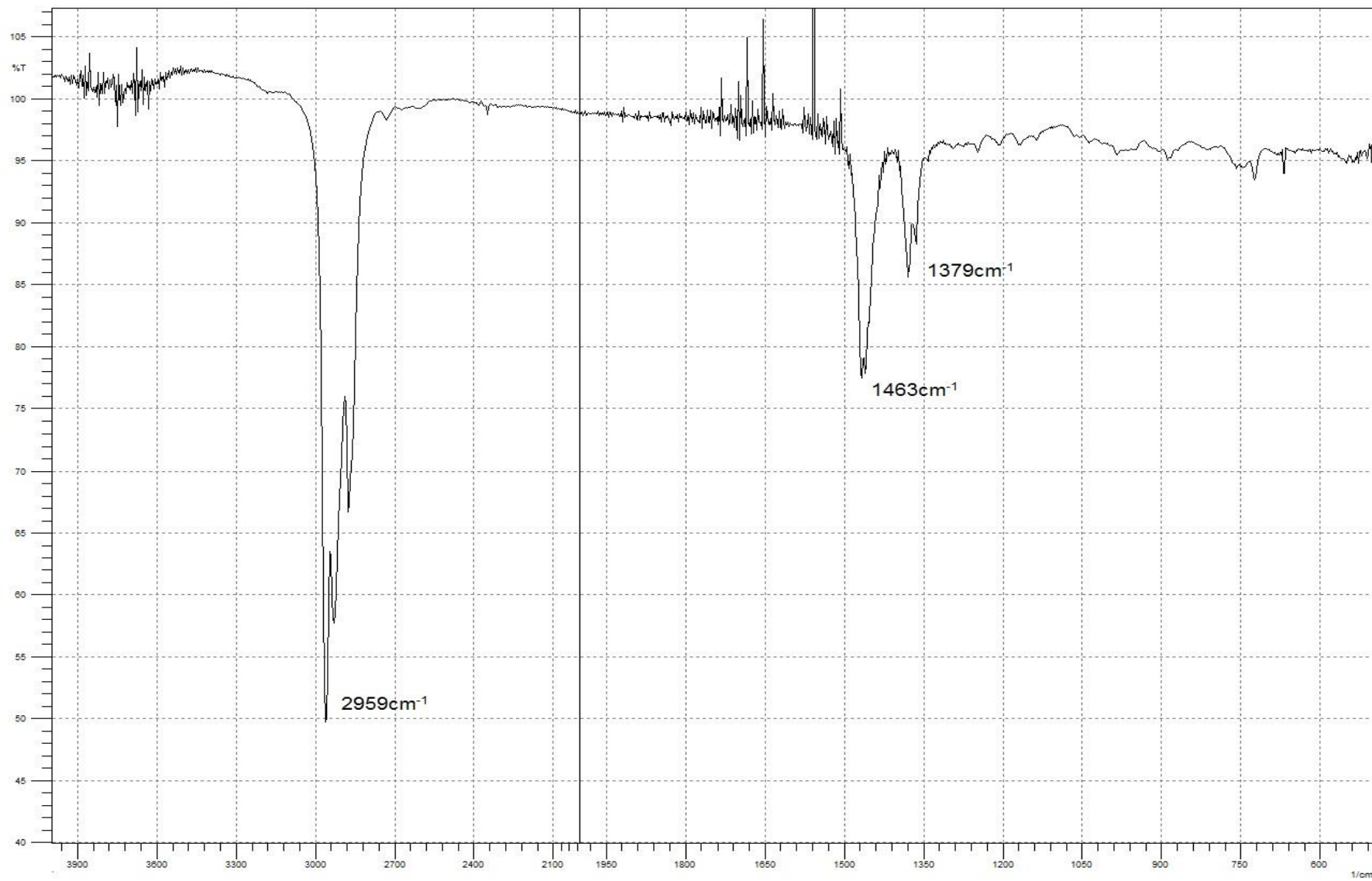


Anexo 7 – Cromatograma do xilol recuperado

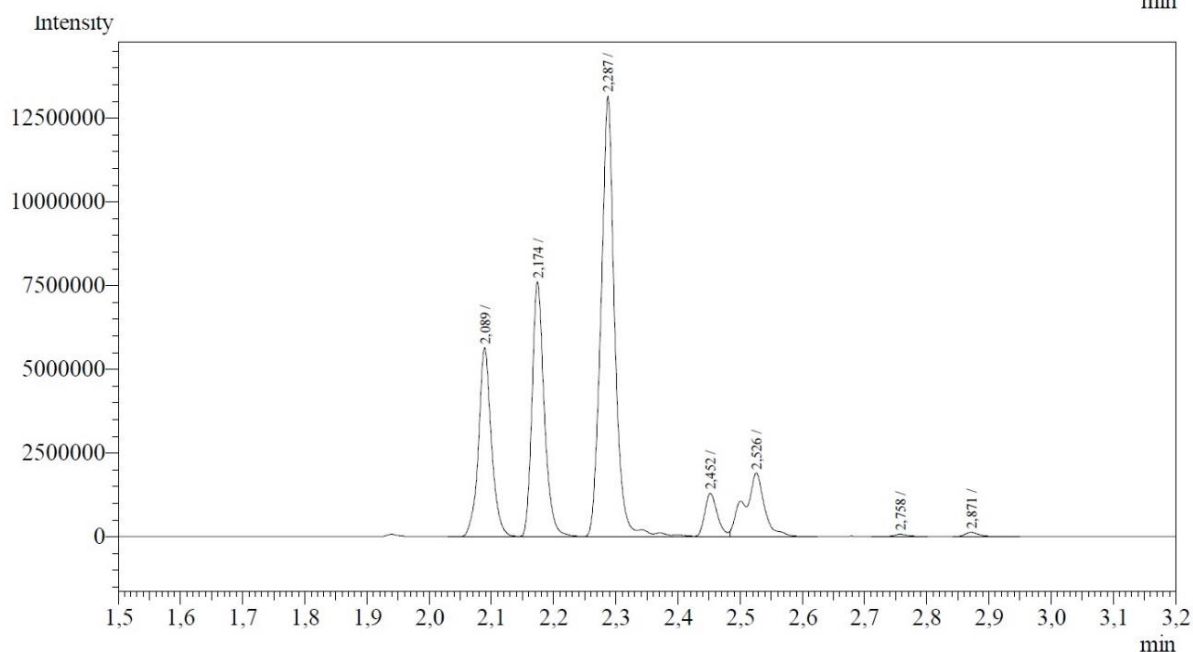
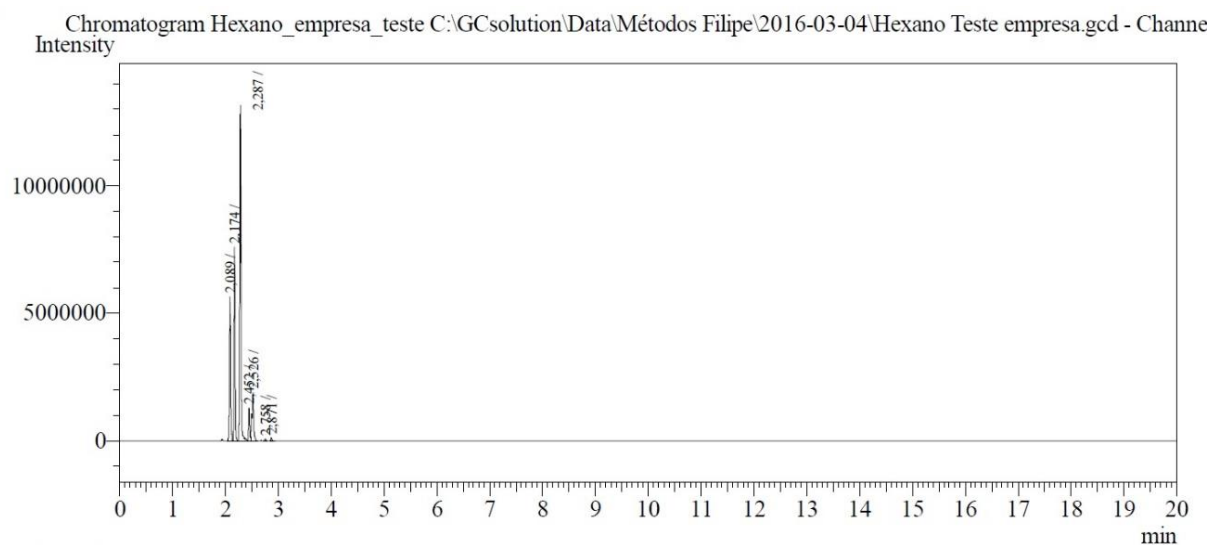


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	7,253	61202	17546	0,000					0,0993
2	12,121	20154376	1532642	0,000					32,6850
3	12,533	8930194	936072	0,000					14,4824
4	13,146	22487694	1803824	0,000					36,4691
5	14,442	62635	18402	0,000					0,1016
6	14,700	9966300	2344219	0,000					16,1627
Total		61662401	6652705						100,0000

Anexo 8 – Espectro de Infravermelho do hexano recuperado de empresa

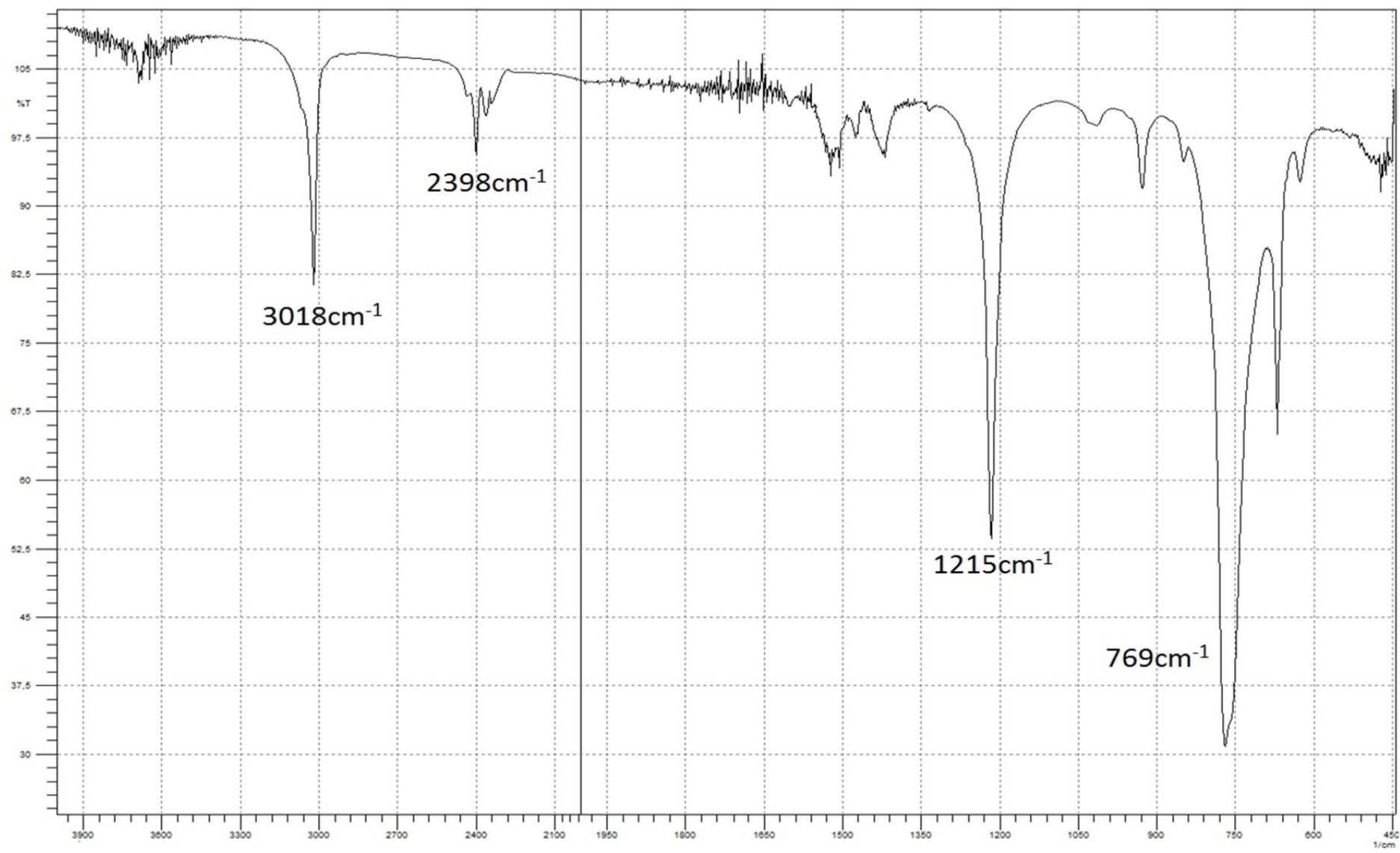


Anexo 9 – Cromatograma do hexano recuperado de empresa utilizando coluna apolar RTX-5



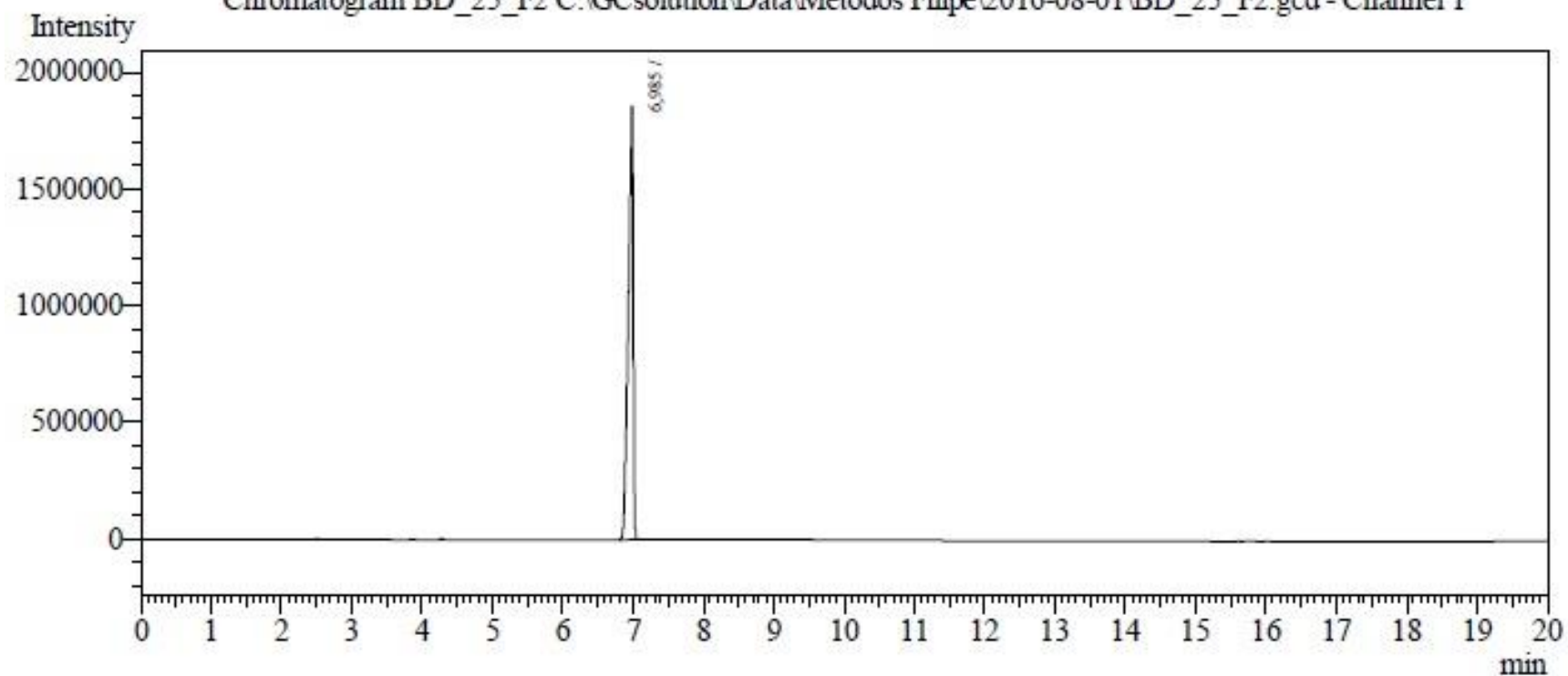
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	2,089	8148344	5561459	0,000					18,0570
2	2,174	10362551	7477177	0,000					22,9638
3	2,287	20229640	12647901	0,000					44,8297
4	2,452	1792135	1252394	0,000					3,9714
5	2,526	4286487	1831661	0,000		V			9,4990
6	2,758	108913	71437	0,000					0,2414
7	2,871	197494	124141	0,000					0,4377
Total		45125564	28966170						100,0000

Anexo 10 – Espectro de Infravermelho do clorofórmio recuperado de empresa



Anexo 11 Cromatograma do clorofórmio recuperado de empresa

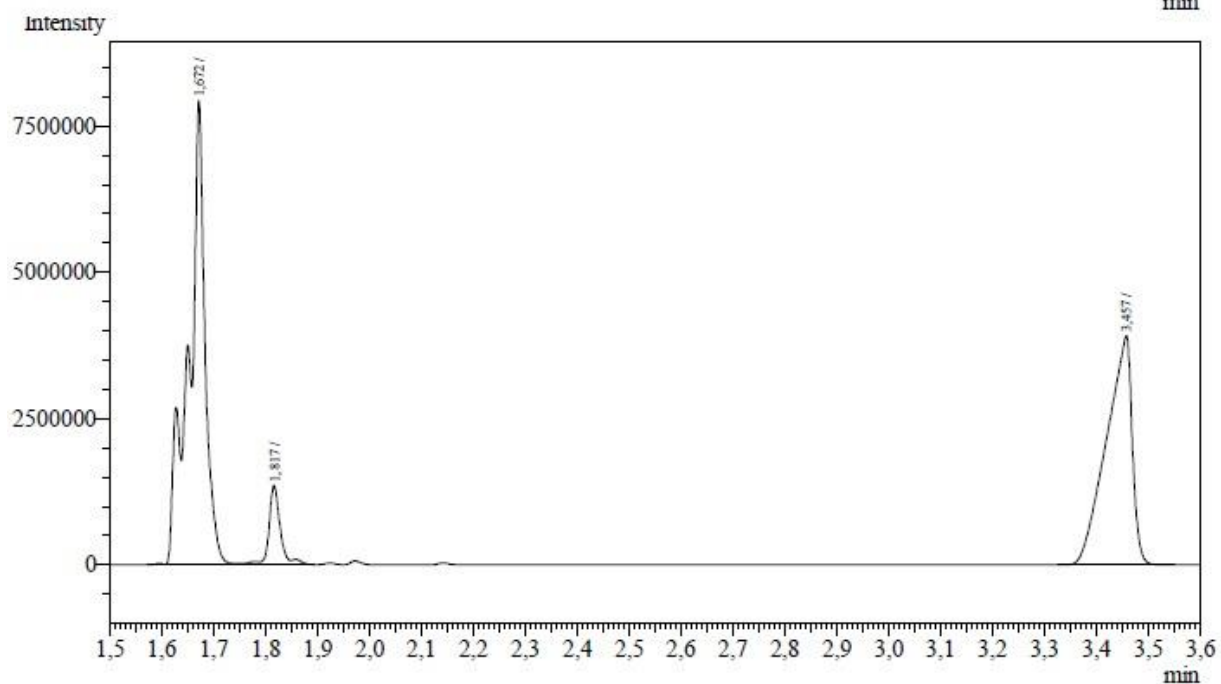
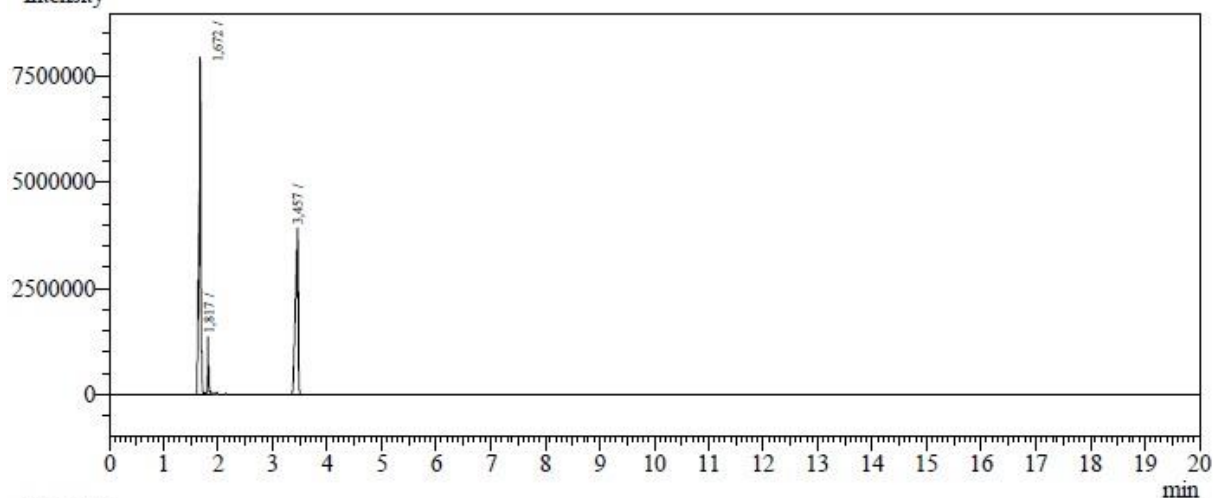
Chromatogram BD_25_F2 C:\GCsolution\Data\Métodos Filipe\2016-08-01\BD_25_F2.gcd - Channel 1



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	6.985	8806044	1851043	0.000				100.0000
Total		8806044	1851043					100.0000

Anexo 12 – Cromatograma de mistura 55% de Acetato de Etila em Hexano utilizando hexano recuperado

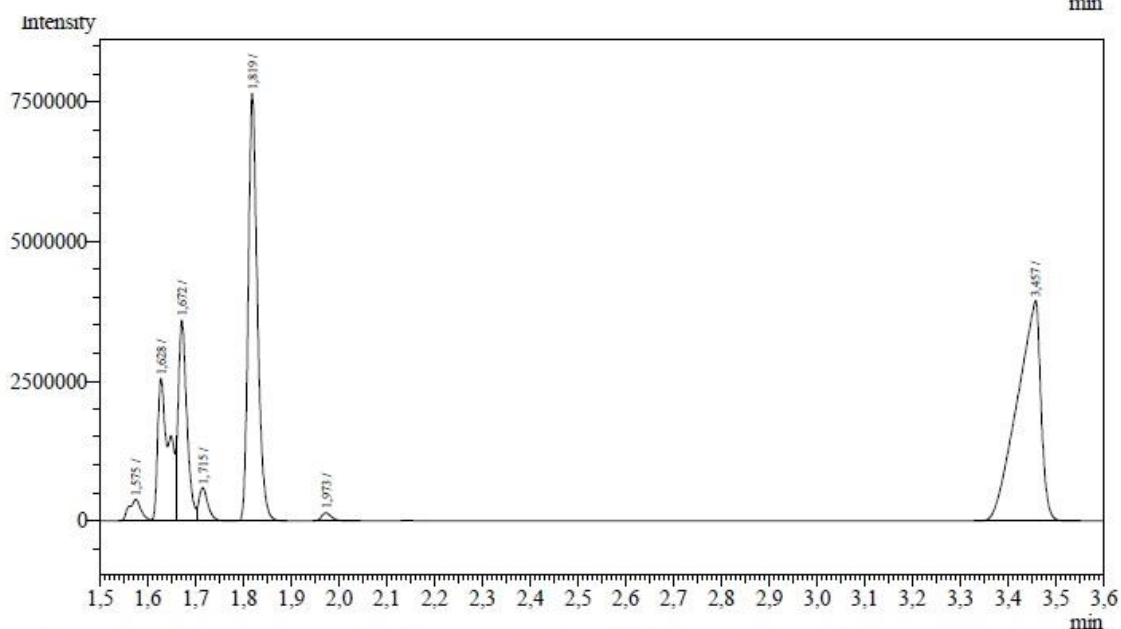
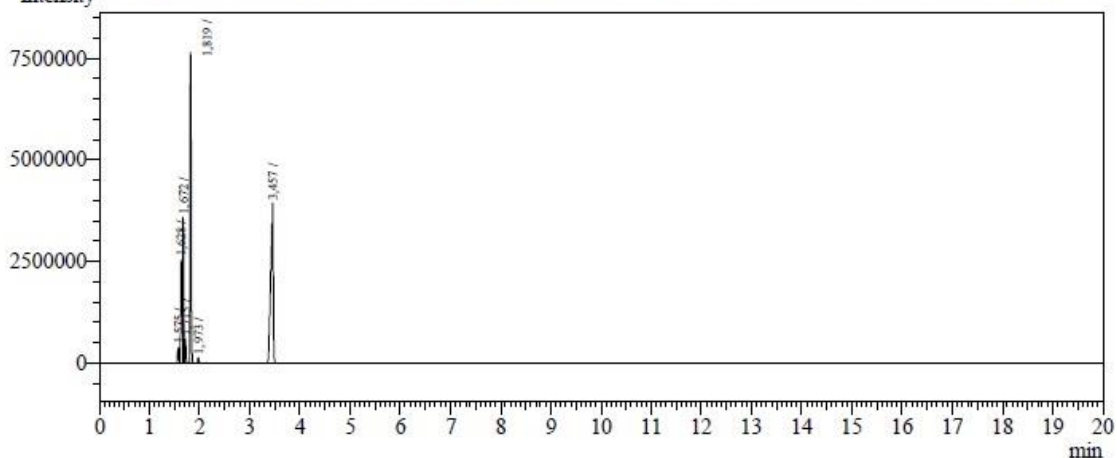
Chromatogram AcOEt e Hex 55% rec_ C:\GCsolution\Data\Métodos Filipe\2016-04-06\AcOEt e Hex 55% rec_ ged - Channel 1



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	1.672	17451912	7633664	0.000					52.8122
2	1.817	2076784	1309322	0.000		V			6.2847
3	3.457	13516548	3868645	0.000					40.9032
Total		33045244	12811631						100.0000

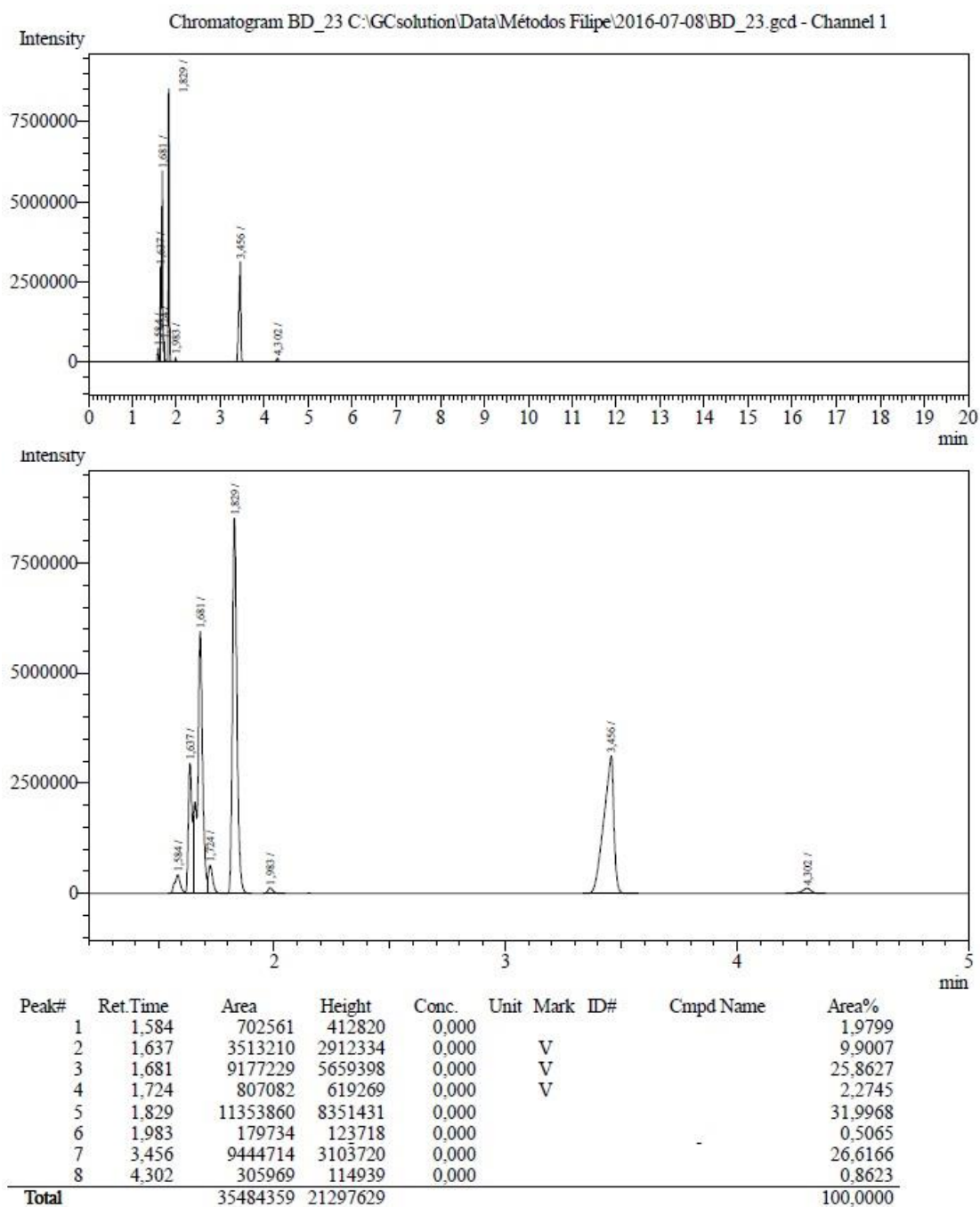
Anexo 13 – Cromatograma de mistura 55% de Acetato de Etila em Hexano utilizando hexano comercial

Chromatogram AcOEt e Hex 55% k210_ C:\GCsolution\Data\Métodos Filipe\2016-04-06\AcOEt e Hex 55% k210_gcd - Channel 1

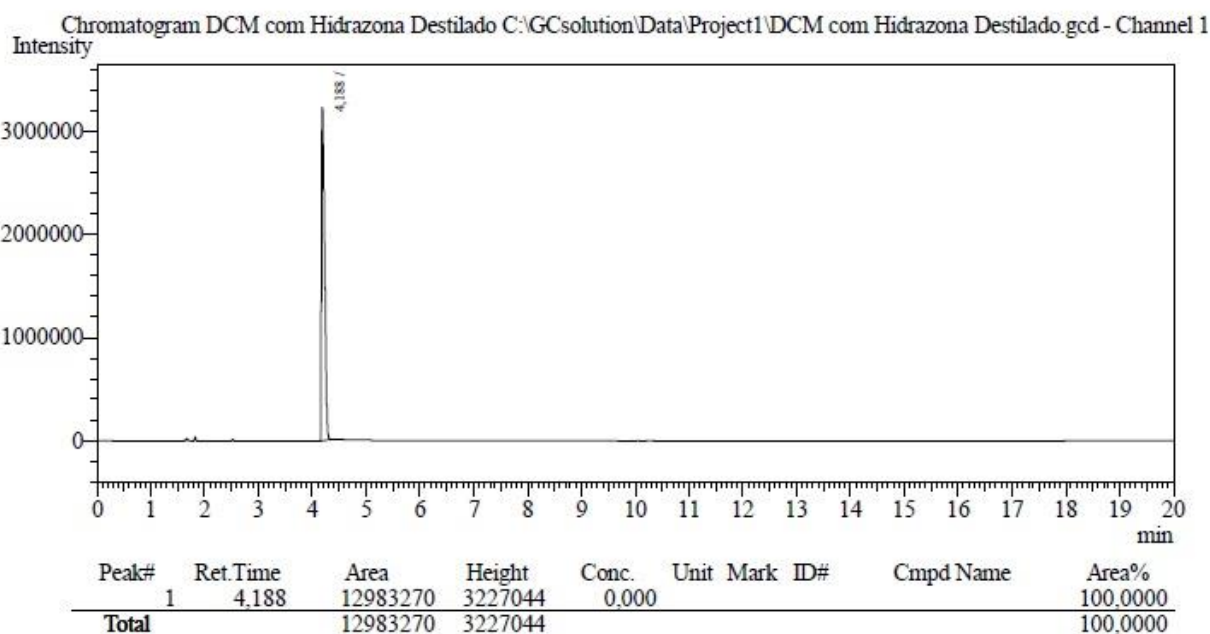
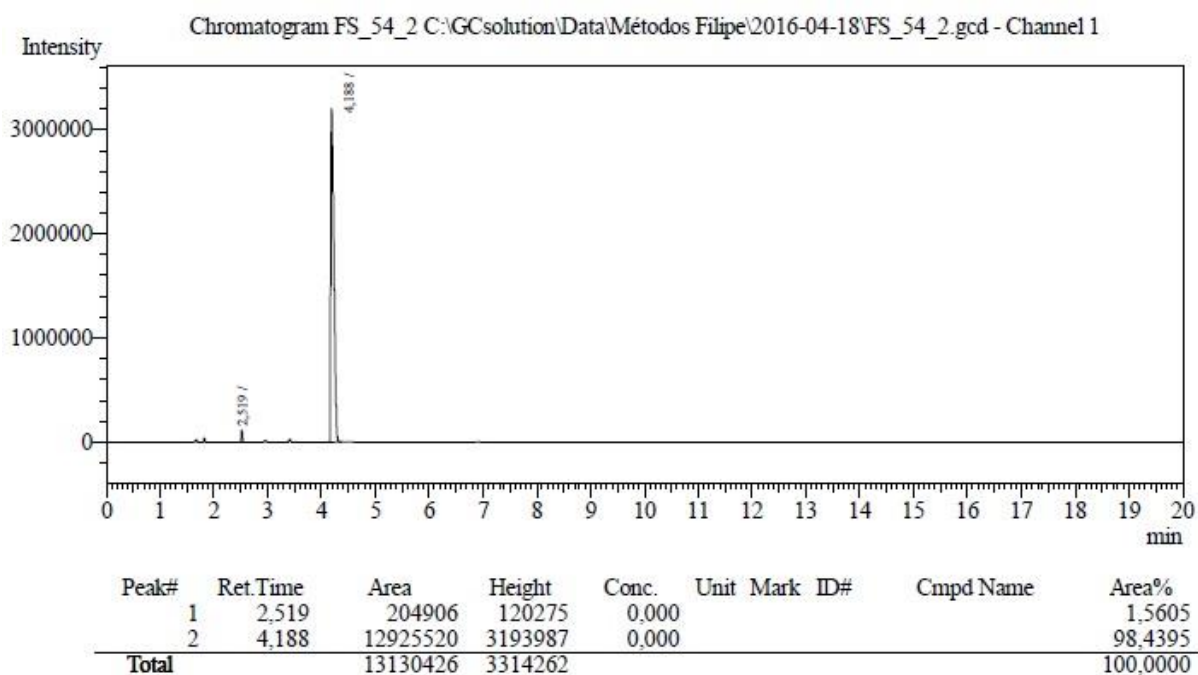


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	1,575	677896	381853	0,000					1,9815
2	1,628	4436317	2471136	0,000		V			12,9674
3	1,672	4331973	3457990	0,000		V			12,6624
4	1,715	766159	590503	0,000		V			2,2395
5	1,819	10207015	7488736	0,000					29,8351
6	1,973	203399	141854	0,000					0,5945
7	3,457	13588678	3892162	0,000					39,7197
Total		34211437	18424234						100,0000

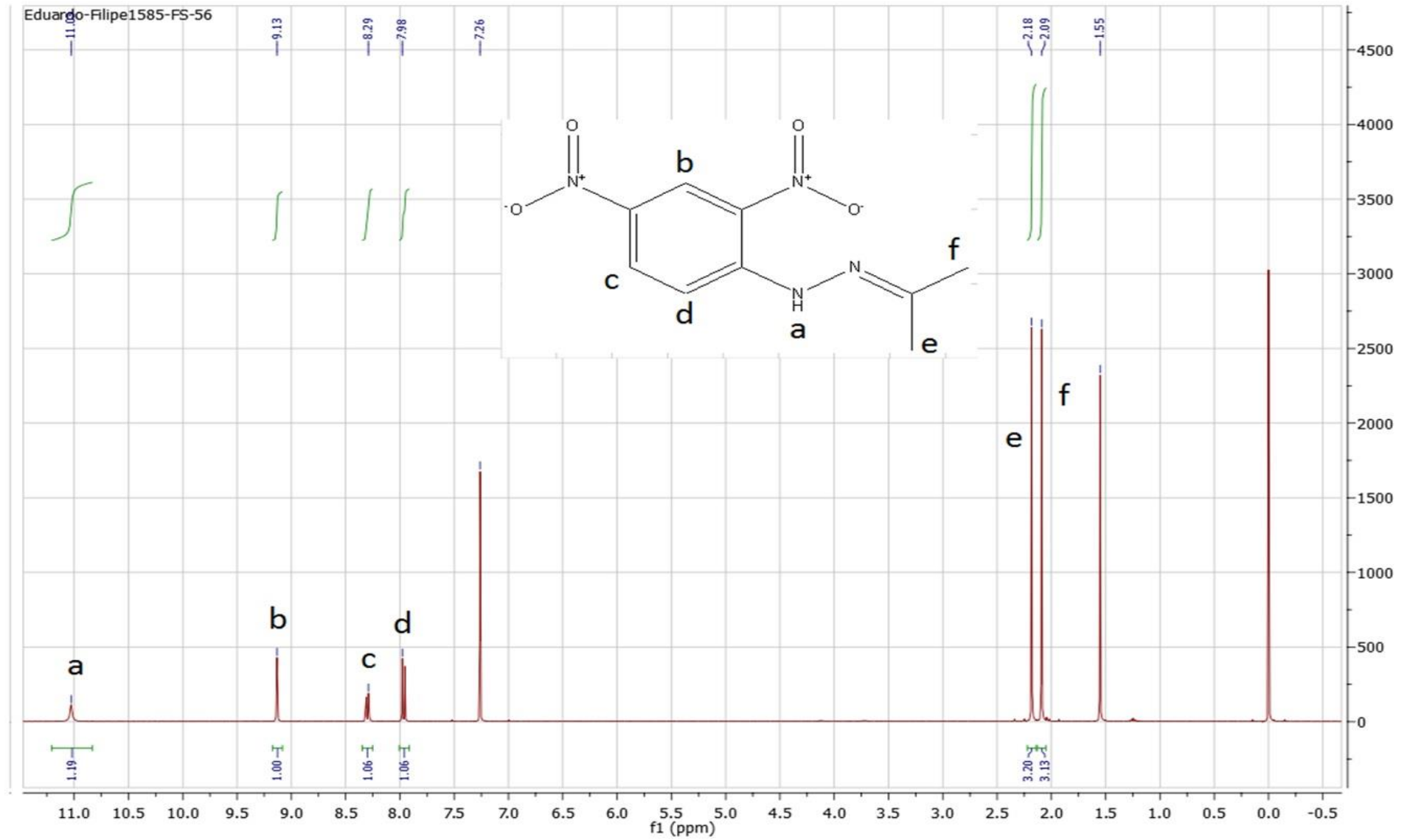
Anexo 14 – Cromatograma de mistura de Acetato de Etila em Hexano recuperada de laboratório de pesquisa, obteve-se concentração 40,3% de Acetato de etila em hexano aplicando a equação da Figura 30



Anexo 15 – Cromatogramas da segunda fração da destilação do resíduo halogenado proveniente de laboratório de pesquisa antes (acima) e depois (abaixo) do tratamento com 2,4-dinitrofenilhidrazina e destilação

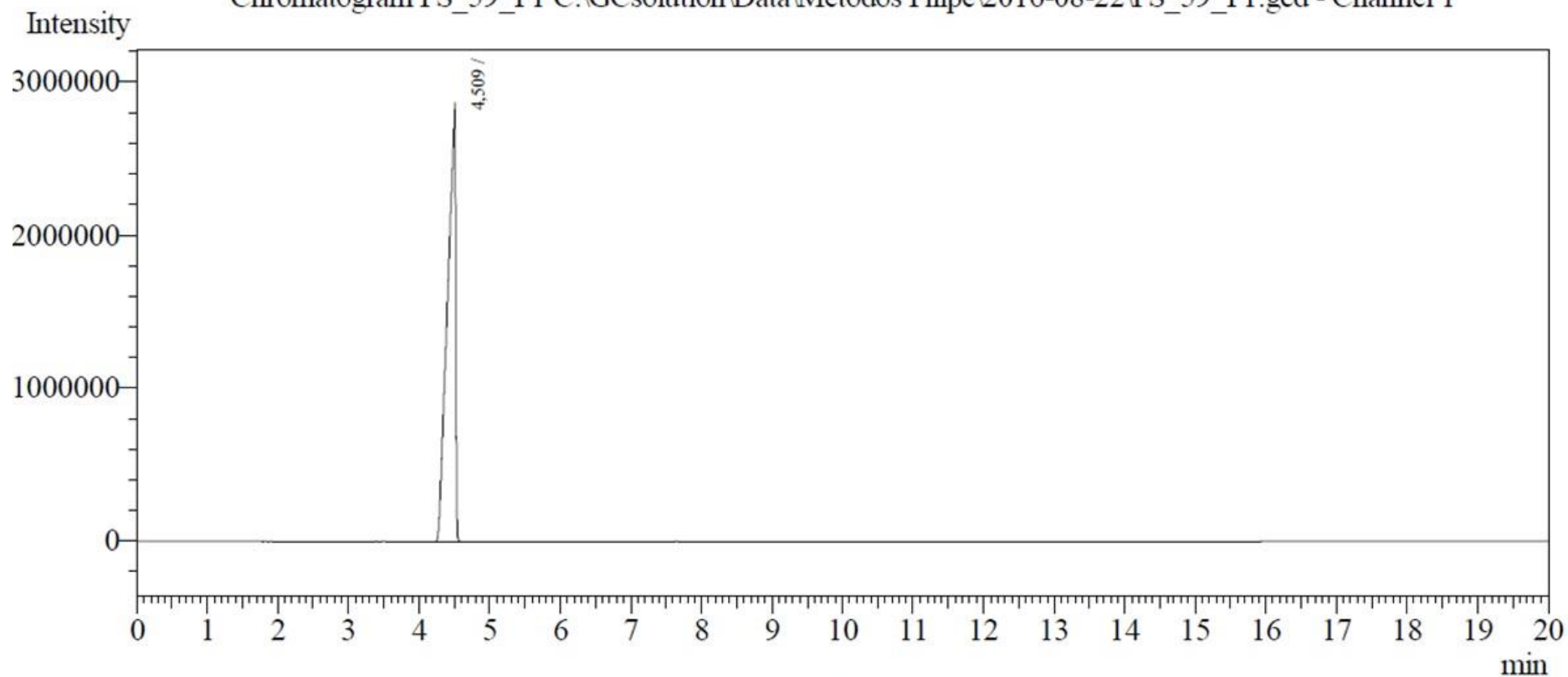


Anexo 16 – Espectro de RMN ¹H da Acetona-2,4-DFNH formada



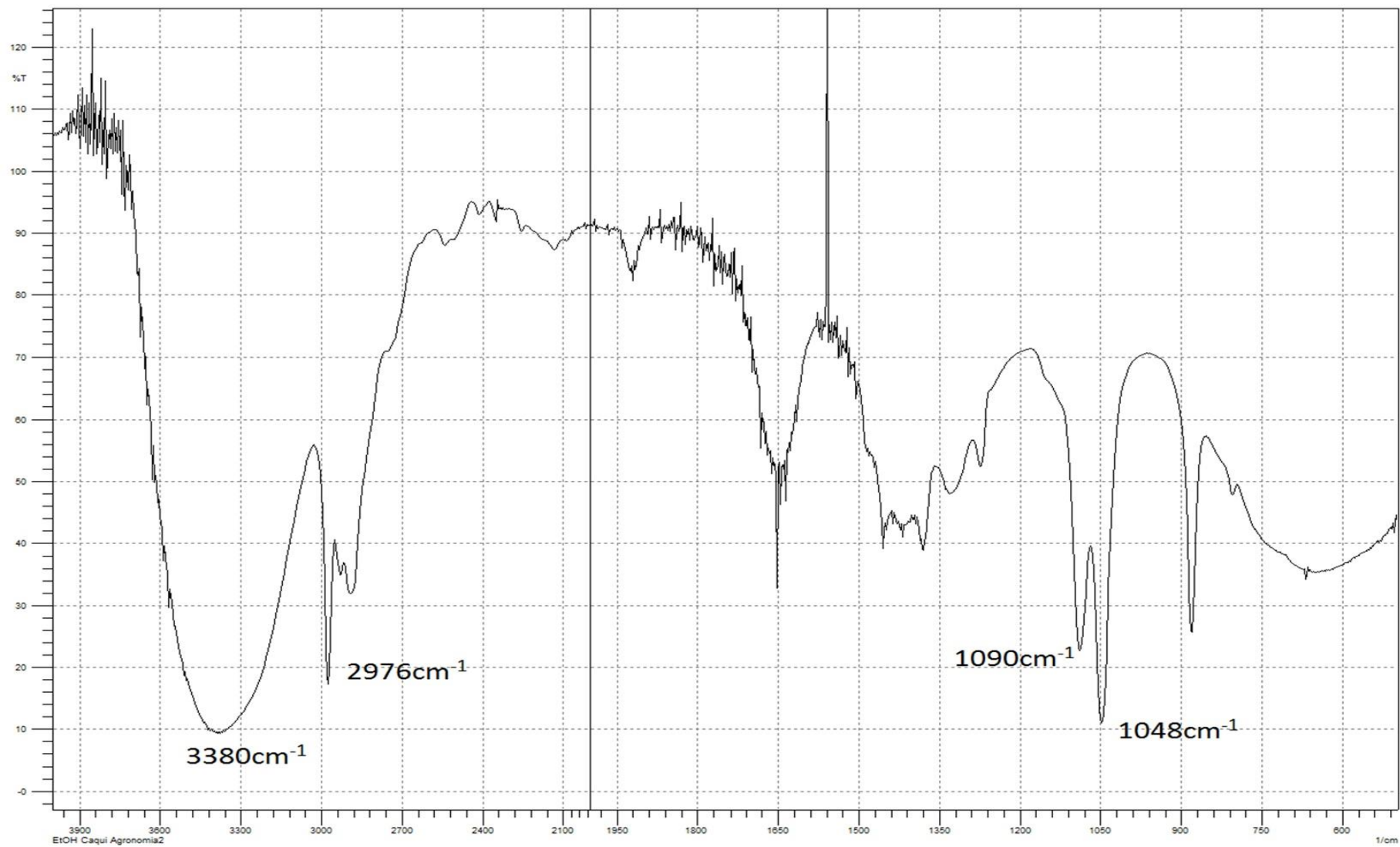
Anexo 17 – Cromatograma do etanol recuperado proveniente de resíduo de etanol com polpa de caqui da Faculdade de Agronomia

Chromatogram FS_59_F1 C:\GCsolution\Data\Métodos Filipe\2016-08-22\FS_59_F1.gcd - Channel 1

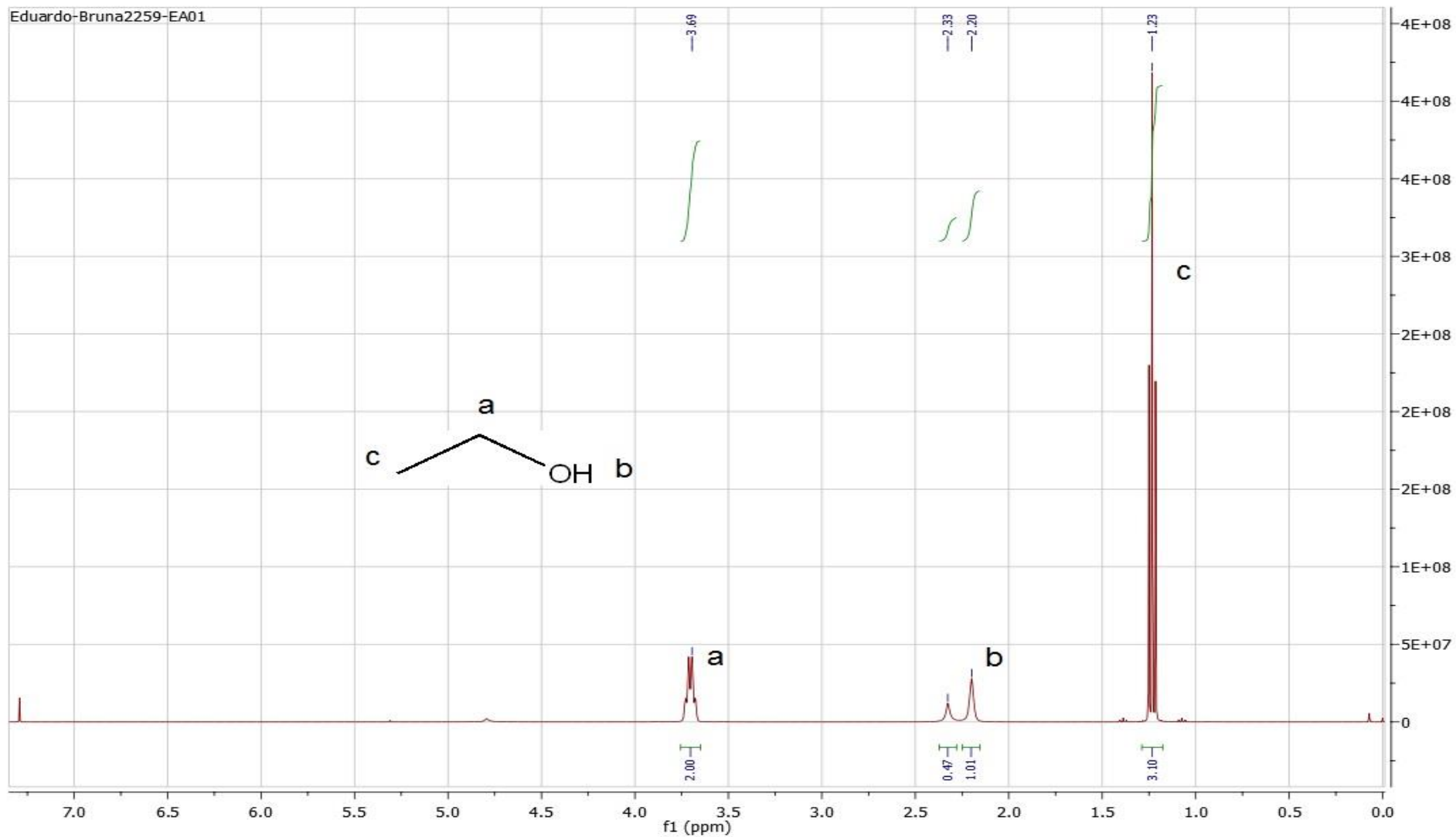


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	4,509	22983096	2841775	0,000					100,0000
Total		22983096	2841775						100,0000

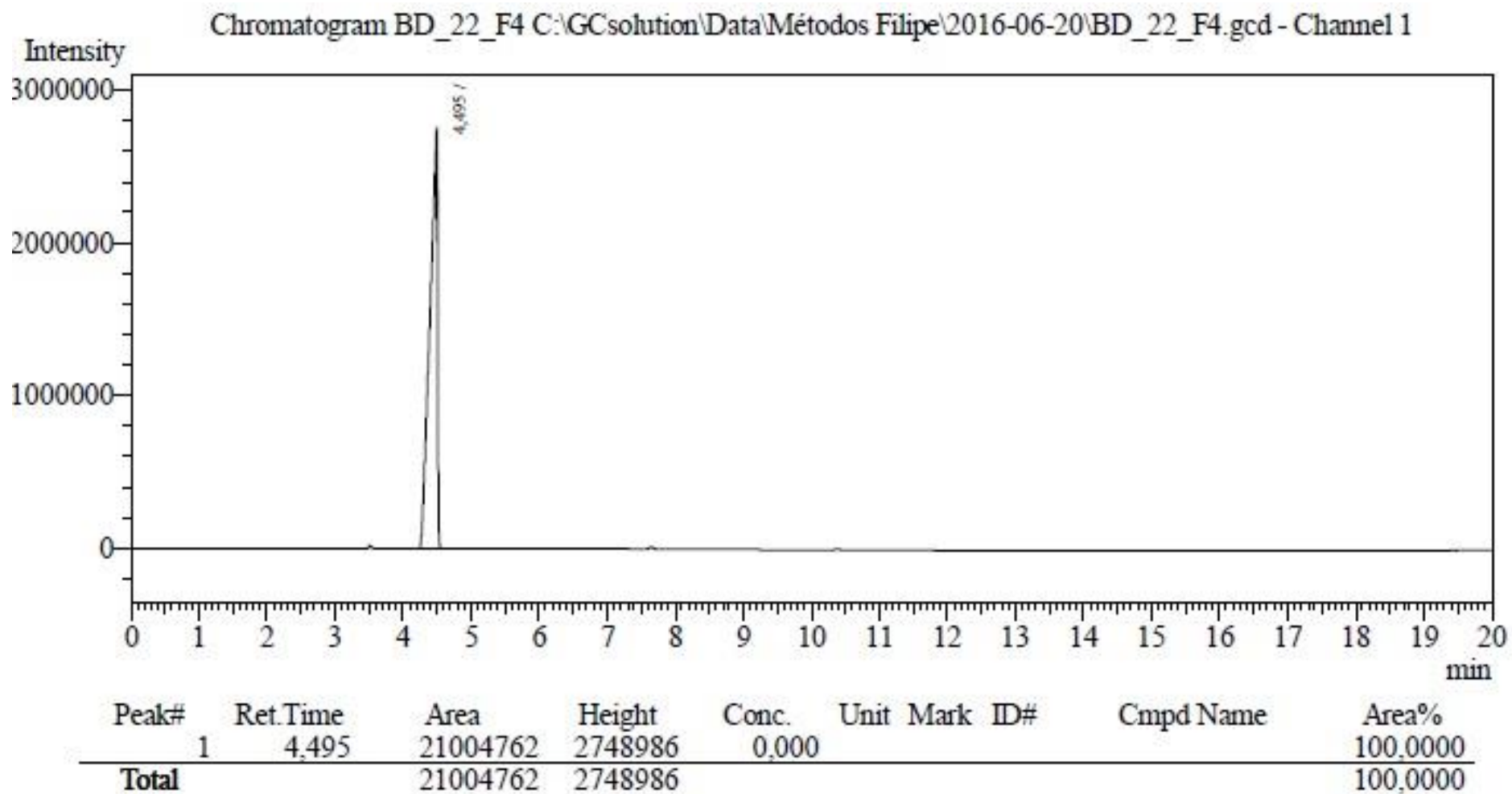
Anexo 18 – Espectro de Infravermelho do etanol recuperado proveniente de resíduo de etanol com polpa de caqui da Faculdade de Agronomia



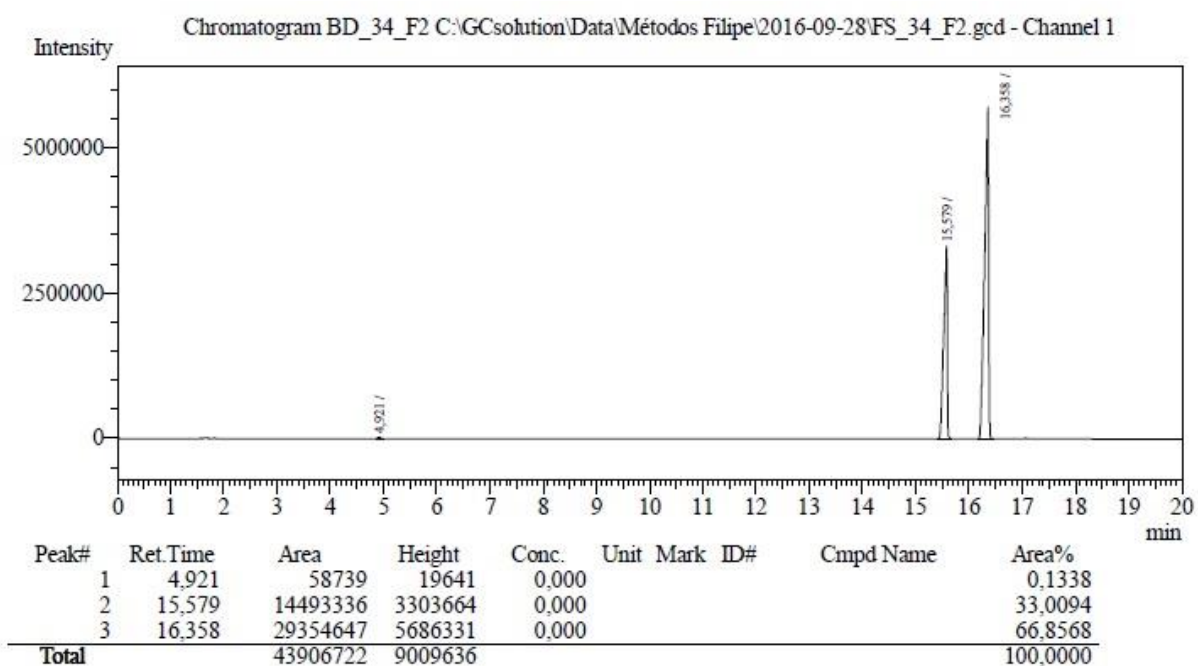
Anexo 19 – Espectro de RMN ^1H do etanol recuperado proveniente de resíduo de etanol com polpa de caqui da Faculdade de Agronomia



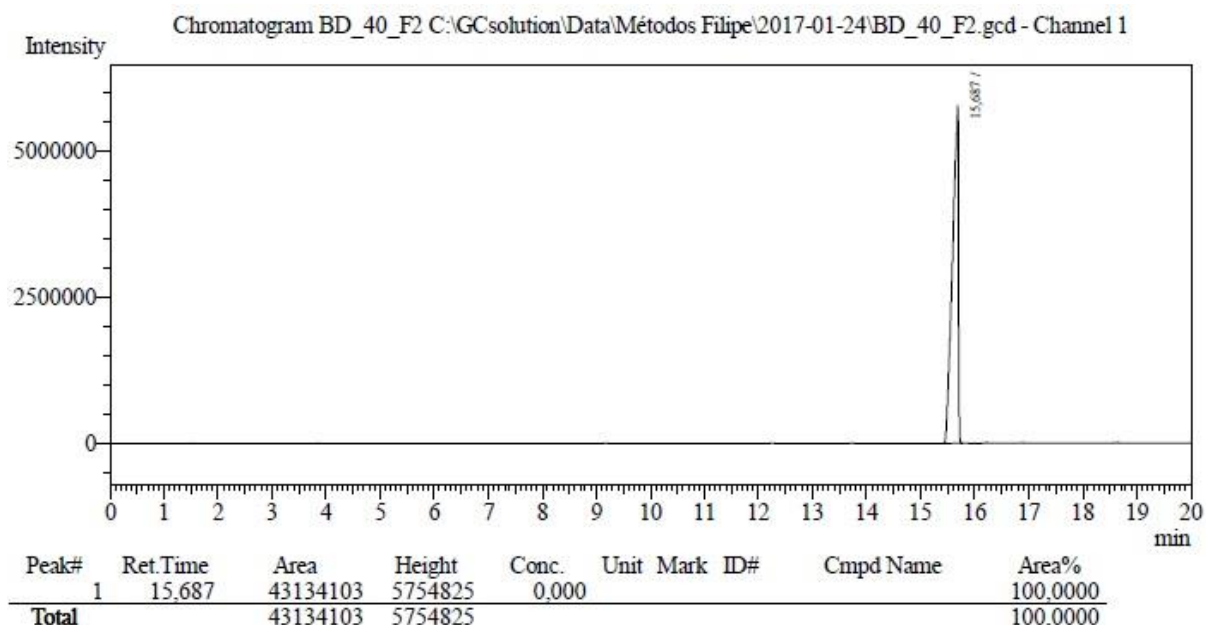
Anexo 20 – Cromatograma do etanol recuperado proveniente de resíduo de etanol com formaldeído e ácido acético da Faculdade de Agronomia



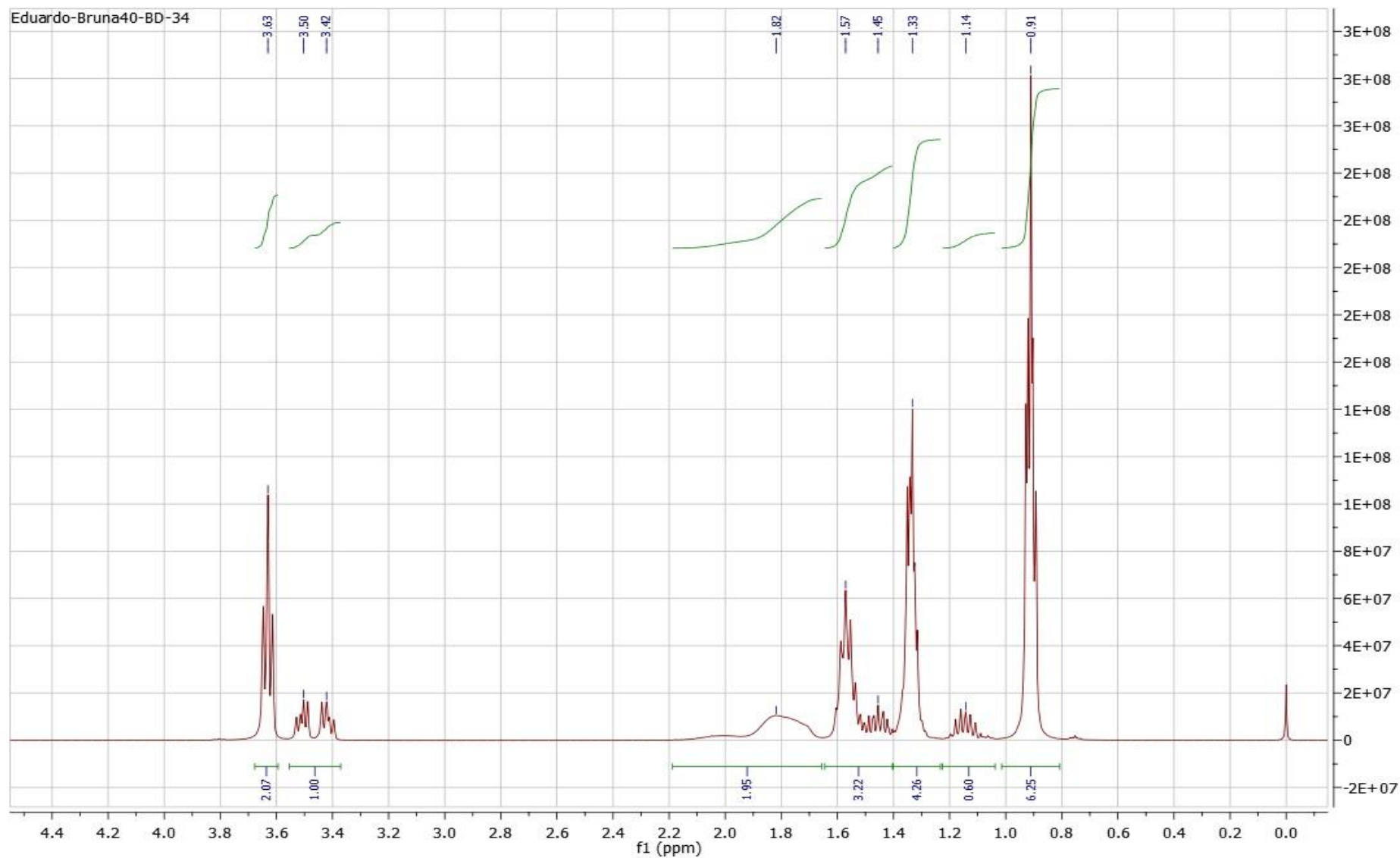
Anexo 21 – Cromatograma do álcool *n*-amílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS



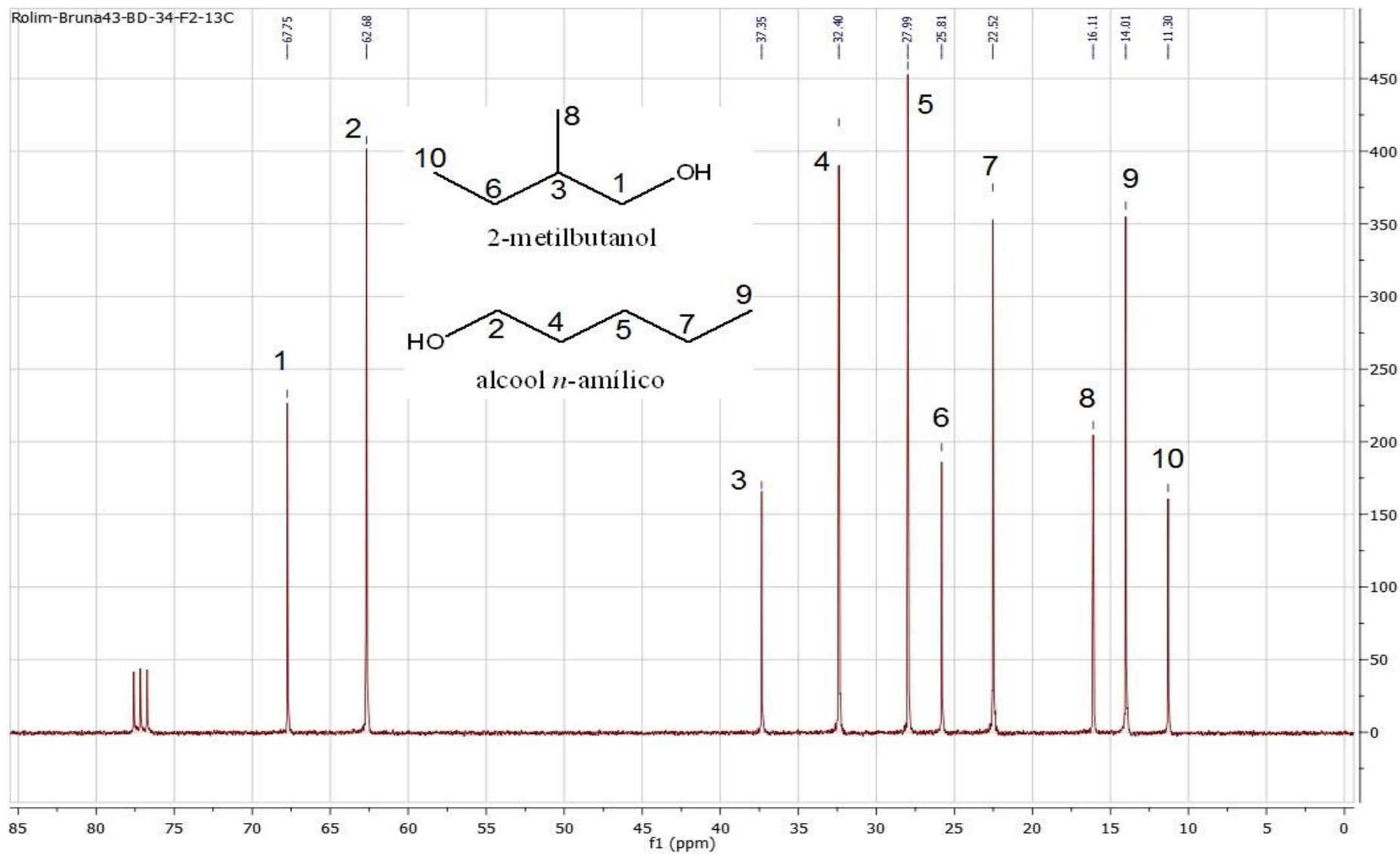
Anexo 22 – Cromatograma do álcool isoamílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS



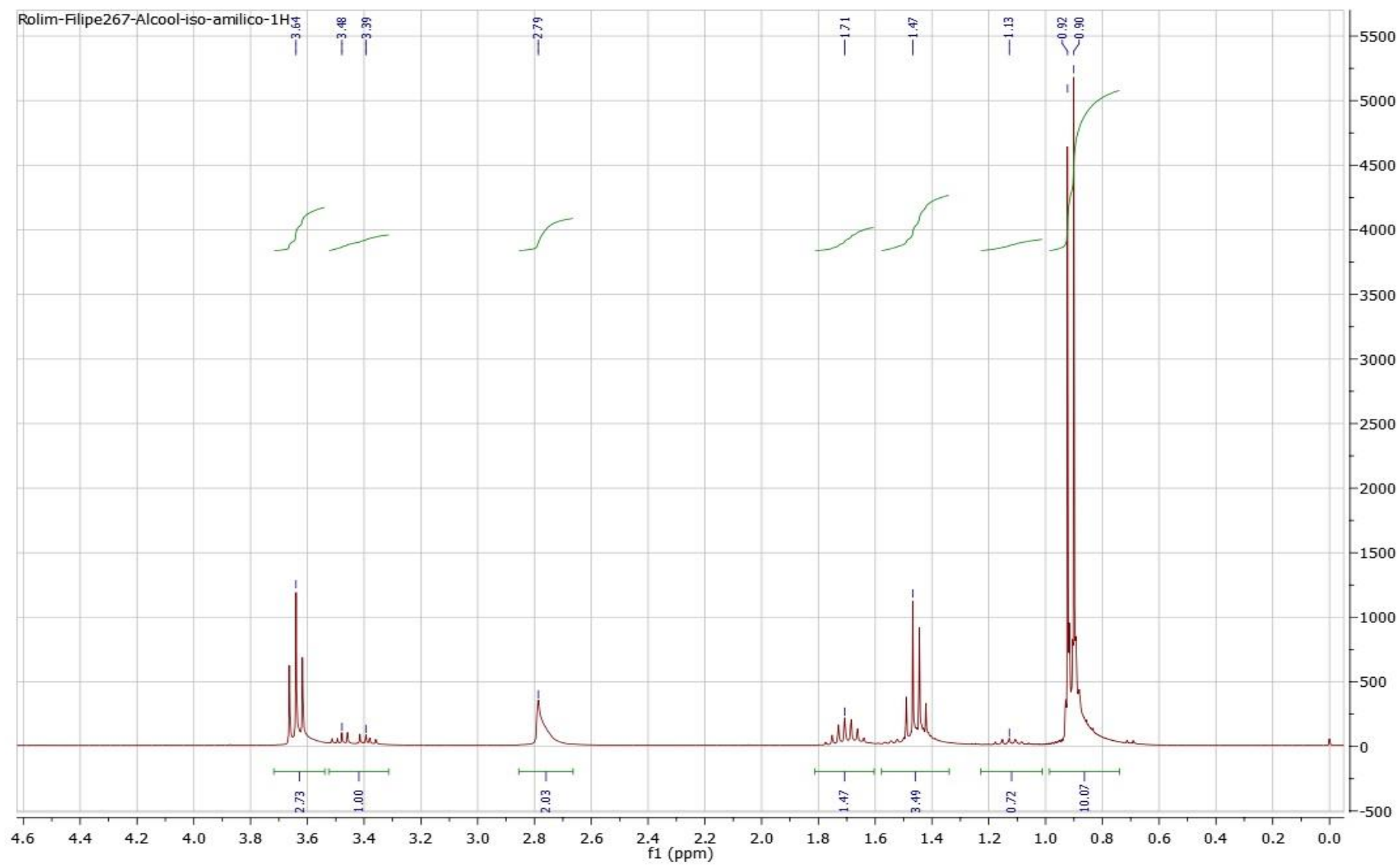
Anexo 23 – Espectro de RMN ^1H do álcool *n*-amílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS



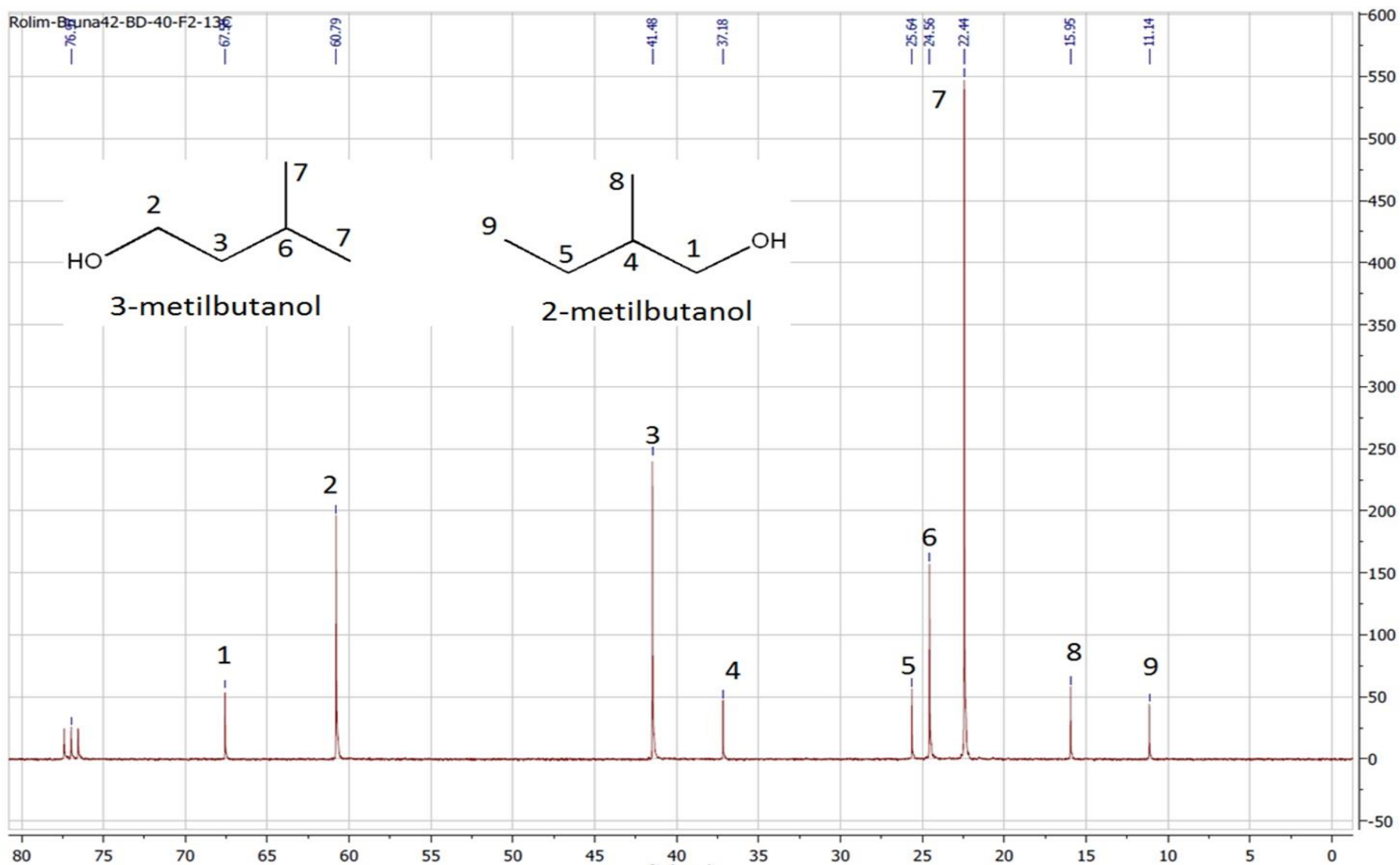
Anexo 24 – Espectro de RMN ^{13}C do álcool *n*-amílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS



Anexo 25 – Espectro de RMN ^1H do álcool isoamílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS

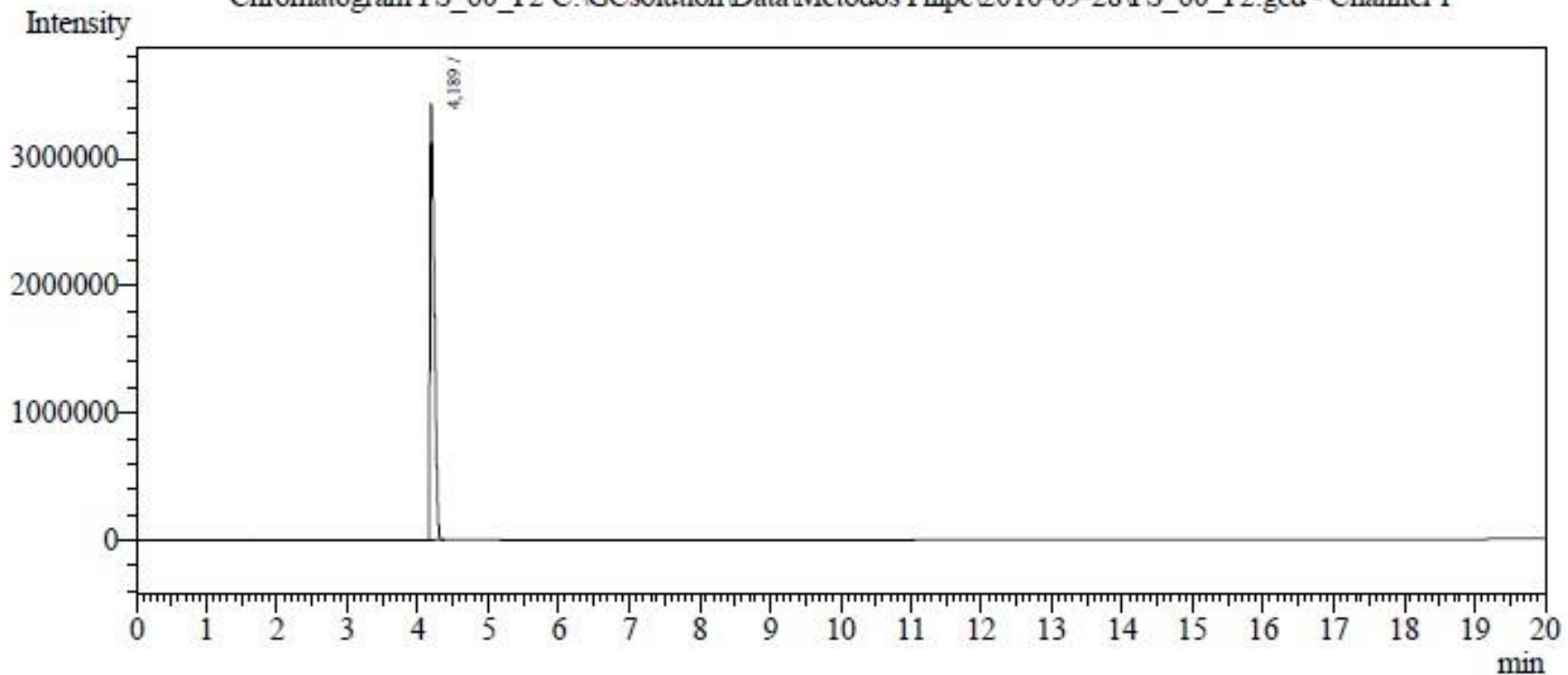


Anexo 26 – Espectro de RMN ¹³C do álcool isoamílico recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS



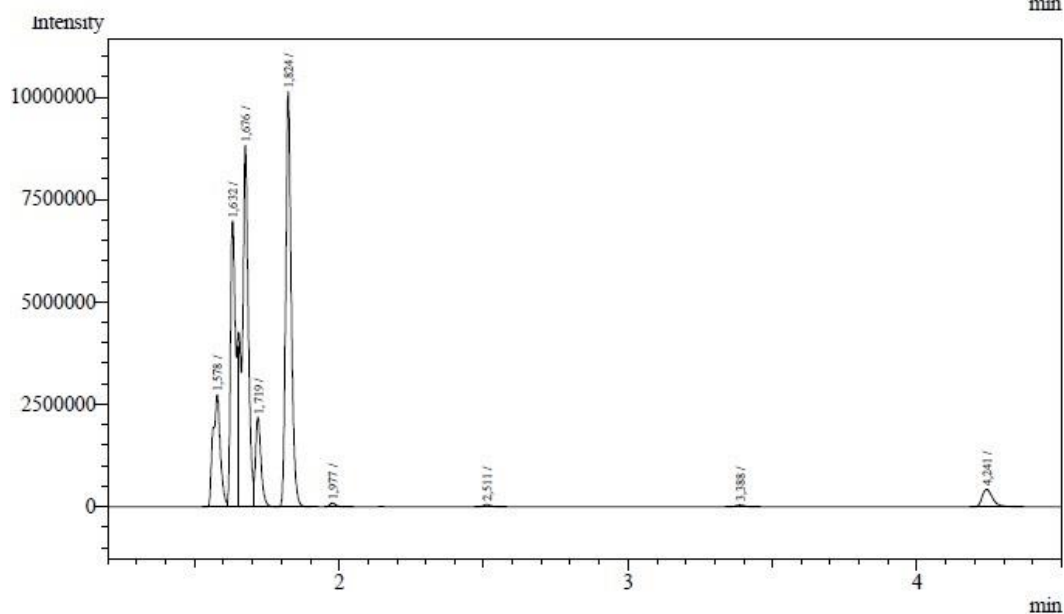
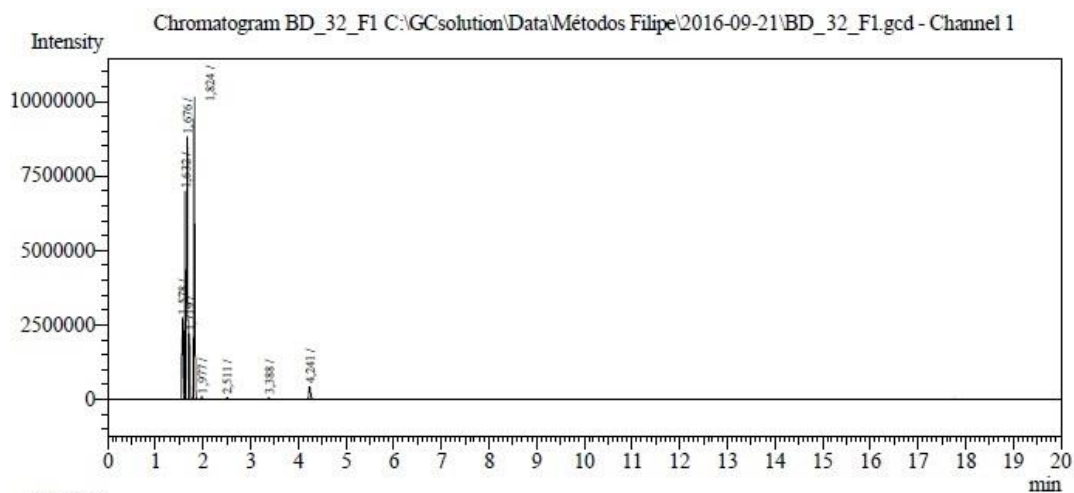
Anexo 27 – Cromatograma do diclorometano recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS

Chromatogram FS_60_F2 C:\GCsolution\Data\Métodos Filipe\2016-09-28\FS_60_F2.gcd - Channel 1



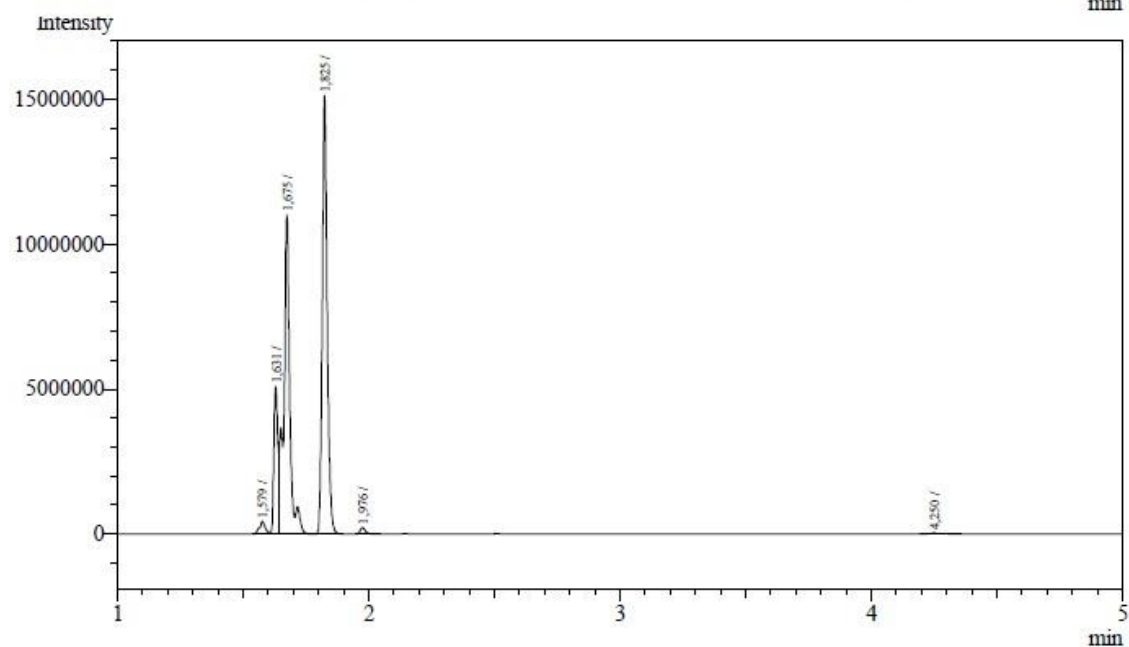
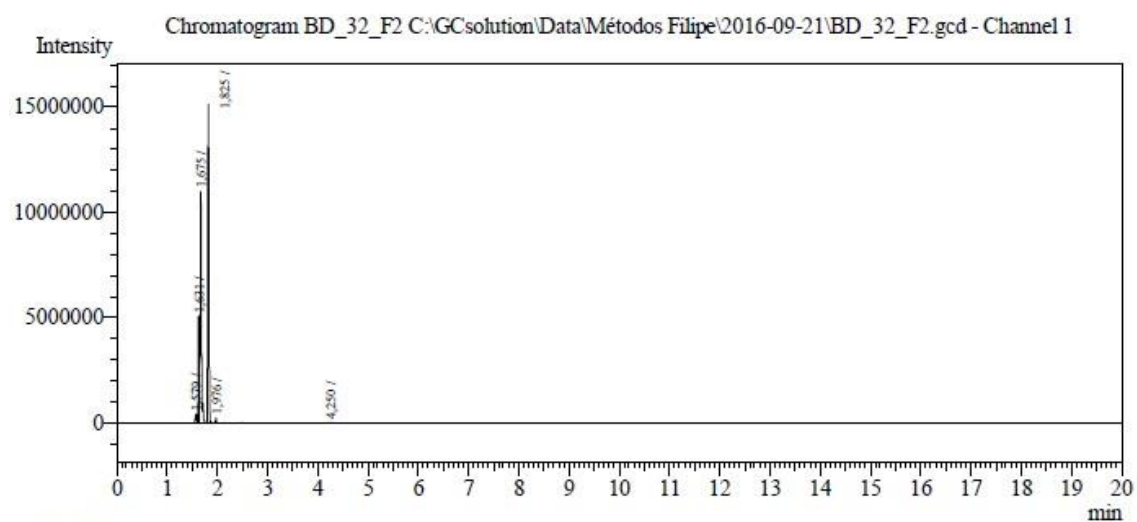
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	4.189	14591875	3428669	0,000				100,0000
Total		14591875	3428669					100,0000

Anexo 28– Cromatograma da primeira fração hexano recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	1.578	4862872	2624524	0,000					10,6458
2	1.632	8452803	6839924	0,000		V			18,5048
3	1.676	14450723	8560995	0,000		V			31,6354
4	1.719	2911145	2104286	0,000		V			6,3731
5	1.824	13600445	9987613	0,000					29,7740
6	1.977	131362	90506	0,000					0,2876
7	2,511	95551	57641	0,000					0,2092
8	3,388	94196	47785	0,000					0,2062
9	4,241	1079854	425602	0,000					2,3640
Total		45678951	30738876						100,0000

Anexo 29 – Cromatograma da segunda fração hexano recuperado proveniente dos laboratórios de graduação da UFRGS



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name	Area%
1	1.579	680151	404352	0.000					1.4838
2	1.631	5482494	4912866	0.000		V			11.9607
3	1.675	18666563	10753351	0.000		V			40.7232
4	1.825	20591256	14404142	0.000					44.9222
5	1.976	308299	212162	0.000					0.6726
6	4.250	108872	32402	0.000					0.2375
Total		45837635	30719275						100.0000