

Recuperação de solventes orgânicos de laboratório. Uma alternativa econômica e ecologicamente adequada.

Bruna Cunha Dias(IC), Eduardo Rolim de Oliveira(PQ)^a

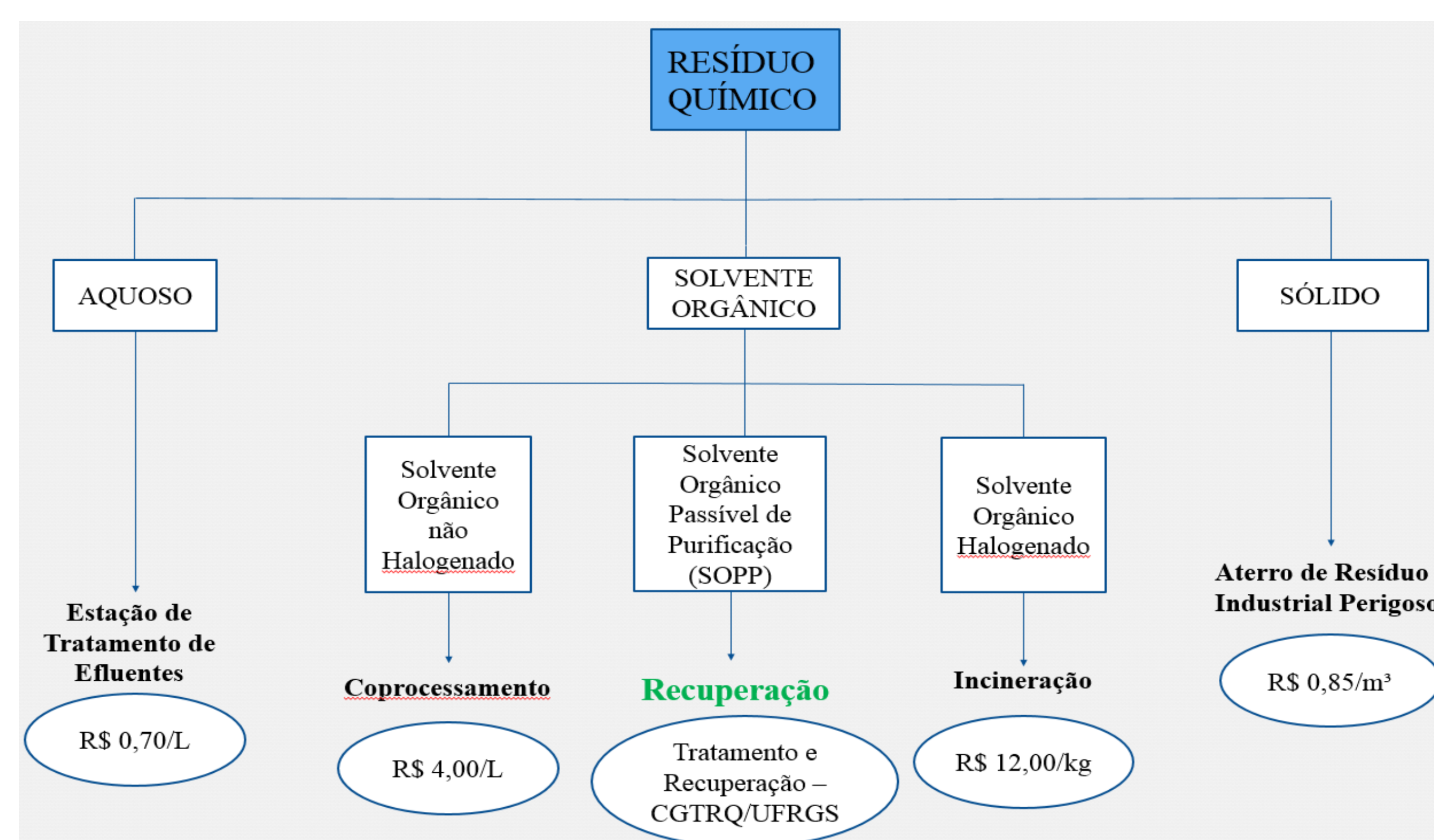
^aInstituto de Química, UFRGS. Departamento de Química. eduardo.rolim@ufrgs.br

1) INTRODUÇÃO

A UFRGS tem mais de 250 laboratórios que produzem resíduos químicos. Dentre os resíduos produzidos tem-se uma quantidade anual de mais de 15 mil litros de misturas de solventes orgânicos de varias naturezas, halogenados e não-halogenados. O descarte de forma adequada e segundo as normas ambientalmente aceitas, é desvantajoso e caro, na medida em que no Rio Grande do Sul não é permitida a incineração, nem o co-processamento. Em 2015, a UFRGS gastou cerca de R\$167 mil reais para enviar cerca de 18 ton de solventes orgânicos para incineração no RJ.

O Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos(CGTRQ) é um órgão auxiliar do instituto de química da UFRGS, responsável pela coleta e tratamento dos resíduos químicos provenientes dos laboratórios da universidade, no qual desenvolveu um método de classificação dos resíduos químicos recebidos conforme a figura 1.

Figura 1 -Esquema de classificação dos resíduos do CGTRQ, sua destinação e seu custo.



2) OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo desenvolver métodos de separação, tratamento e recuperação de solventes orgânicos, visando a otimização da purificação de solventes orgânicos, inicialmente tratando amostras de Solvente Orgânico Passível de Purificação (SOPP), que são misturas simples de 2 a 3 solventes recebidas pelo CGTRQ, conforme a figura 1, trabalhadas primeiramente em pequena escala com estudos de micro destilação, seguida pela análise dos resultados por cromatografia gasosa, espectros de infravermelho e de RMN, e medições de índice de refração. Logo após estabelecer o melhor método de recuperação dos resíduos trabalhados, partimos para destilação em grande escala em equipamento do tipo *Spinnig band* semi automatizado, e posteriormente os resultados foram analisados novamente para a o comprovação do método.

3) RESULTADOS E DISCUSSÕES

Xilol: O CGTRQ recebe todos os anos mais de 100 litros da mistura de Xilenos, etanol, água, corante e parafina, provenientes de laboratórios de patologia da UFRGS. Realizou-se, após ter-se otimizado o processo em micro escala, destilações em grande escala utilizando equipamento *spinnig band*. Após a destilação obteve-se 3 frações, e estas foram devidamente analisadas em cromatografia gasosa com coluna RTX-5 (apolar). Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 1 abaixo. Já foram devolvidos mais de 200 litros aos laboratórios de origem.

Tabela 1 -Resultado da destilação da mistura de xilol, etanol água e parafina.

Fração	Temp. (C)	% Vol. Obtido	% área de EtOH no CG	% área de Xilol no CG
Fração 1	23,8 a 78,0	22,85	59,5	40,5
Fração 2	78 a 130,9	0,94	15,6	83,53
Fração 3	131,4 a 138,9	73,66	0	100

Acetato de etila: Do laboratório de farmacognosia, foi recebida uma mistura de AcOEt e água de extrações de alcalóides. A formação de azeótropo¹⁻² exigiu pré-tratamento com secante e, por destilação, obteve-se 73% de AcOEt puro, cujas análises por CG e RMN ¹H confirmam a pureza. O produto também foi repassado para o laboratório de origem.

Acetona: O CGTRQ recebe de vários laboratórios da UFRGS, quantidades diferentes de SOPPs de acetona, estas são armazenadas em um mesmo recipiente até se atingir determinado volume, e logo, os mesmos são encaminhadas para possível purificação. Realizou-se destilações em micro escala a fim de otimizar o método de purificação, obtendo-se de 3 a 4 frações diferentes, que foram analisadas em cromatografia gasosa com a coluna RTX-5 apolar.

Obteve-se uma média ponderada de acetona na amostra de 55%, sendo o restante impurezas, incluindo o metanol o qual não pôde ser separado totalmente da acetona. Com estes resultados concluiu-se que não é viável a recuperação do SOPP de acetona baseado em uma destilação, pois há a formação de azeótropo de acetona com metanol, e como o metanol é tóxico, esta mistura obtida não é adequada nem para ser utilizada como solvente de lavagem.

Hexano: Além dos laboratórios da UFRGS, também existem empresas que enviam rejeitos ao CGTRQ. Recebemos cerca de 20L mensais de hexano utilizado para extração de óleos e graxas. Ao realizar a destilação em grande escala, obtivemos um rendimento de 94% de hexano puro, em uma só fração, o que foi determinado por CG e IV.

Acetato de etila e Hexano: A mistura de Acetato de Etila e Hexano é muito utilizada nos laboratórios de química para colunas cromatográficas. Não é viável separar um solvente do outro por destilação. Neste caso, foi obtida uma curva de calibração utilizando misturas dos padrões dos dois solventes no cromatógrafo o qual possibilita a determinação da concentração da mistura de AcOEt e hexano (após destilação para retirar impurezas). A separação da mistura não é necessária devido à sua reutilização, sob forma de mistura, desde que padronizada. Realizamos testes para validação da curva utilizando diferentes misturas de hexanos (um comercial e outro utilizando hexano recuperado descrito anteriormente) utilizando micropipetadores para reduzir erros. Os dados se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da validação das curvas de calibração dos padrões da acetato de etila em hexano.

Amostra	% Volumétrica	% calculada AcOEt pela curva (concentração)	Diferença % medida
AcOEt em hexano comercial	23	24,73	+1,73
AcOEt em hexano recuperado	23	25,21	+2,21
AcOEt em hexano comercial	55	54,06	-0,94
AcOEt em hexano recuperado	55	56,16	+1,16
AcOEt em hexano comercial	78	76,52	-1,48
AcOEt em hexano recuperado	78	77,95	-0,05

Vemos pela tabela que a análise em CG mostrou composições apenas levemente diferentes das medidas na pipeta, validando a curva de calibração. Tendo em vista a reutilização em novas colunas cromatográficas, a diferença de até 3 unidades na concentração medida não deve influenciar muito no processo e portanto a curva pode ser utilizada. Realizou-se então a destilação em grande escala de duas amostras de misturas dos solventes, provenientes de laboratórios de pesquisas diferentes, obtendo-se em uma fração única de 4 litros da mistura com 59% e no segundo caso uma fração única de 2 litros com 40% de concentração volumétrica calculada pela curva.

Diclorometano: Optamos ainda por tentar trabalhar com um solvente orgânico halogenado, escolhemos um resíduo de diclorometano de um laboratório de síntese orgânica, este solvente muito utilizado para extrações. A amostra mostrou realmente ser em grande parte CH₂Cl₂, porém as análises no CG mostraram que possui ainda acetona como contaminante (1 a 2%). Em pequena escala, precipitou-se a acetona com 2,4-dinitrofenilhidrazina, o que eliminou a impureza após filtração, porém seria inviável economicamente em grande escala. Novos testes ainda deverão ser realizados.

Etanol: Purificamos resíduos de etanol utilizado para extração de polpa de fruta no Laboratório de Pós-colheita da Faculdade de Agronomia. Realizou-se uma filtração e a seguir uma micro destilação. Obteve-se 90% de rendimento de etanol puro. analisado por CG com coluna polar RTX-WAX. Em breve será realizado o próximo passo, com as destilações em grande escala.

4) CONCLUSÃO

Já foram estudados com resultados bastante promissores 7 tipos de resíduos químicos de solventes orgânicos, dos quais já se tem finalizados os estudos e a o desenvolvimento de métodos de recuperação de 4 produtos. Acetato de etila, que foi recuperado com um rendimento de 73 % já seco e pronto para reuso. Da mesma forma, de mistura complexa de xilol foi possível recuperar-se xilol com rendimento de 73 %, pronto para reutilização. Ambos os exemplos, por si só, já justificam o trabalho, posto que foi possível demonstrar o potencial da proposta, pois com os altos rendimentos de produtos obtidos, que poderão ser reaproveitados, com qualidade igual ou superior às comerciais, evitando a recompra dos mesmos, além, e isso é o mais importante, de evitar o descarte destes materiais como resíduos para incineração, o que tem vantagens econômicas, pelo custo do descarte, mas principalmente um impacto ambiental favorável, por evitar a geração de subprodutos perigosos e o transporte de resíduos pelas estradas do País.

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. E ainda demonstrou-se 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 gerados, fator da mais alta relevância para um futuro projeto de gestão sustentável de resíduos.

5) REFERÊNCIAS

¹Merriman, R.W. *J. Chem. Soc., Trans.* **1913**, *103*, 1790. ²Haywood, J.K. *J. Phys. Chem.* **1899**, *3*, 317. ³Santana, M.D.P. TCC em Engenharia Química. USP Lorena **2012**, 48f.

6) AGRADECIMENTOS