

Resíduos de Solvente no Laboratório – Descarte e/ou Reciclagem

Introdução

Dentro da conjuntura do Curso de Laboratório Sustentável de Orgânica (NOP), evitar e reduzir a geração de resíduos encontra-se como uma importante meta educacional. Isto é aplicado, também, para o uso de solventes. A utilização de síntese livre de solvente, provavelmente, seja uma forma de atingir esta meta. Contudo, esta não deve ser considerada automaticamente como a forma mais amigável ambientalmente, visto que mais fatores como o ambiente de trabalho, rendimento e suprimento de energia, também representam um importante papel. Em muitos casos, não é possível evitar ao uso de solventes, mas o número de diferentes solventes deve ser reduzido. Além disso, o solvente usado deve ser ambientalmente aceitável.

O foco no uso reduzido de solventes torna mais fácil a coleta separadamente para a reciclagem. Esta é uma medida importante para reduzir o volume de solvente utilizado. Para uma reciclagem efetiva, através de uma coluna de destilação, o solvente deve ser coletado em um recipiente específico e previamente limpo. Este é um requisito importante para assegurar a alta qualidade na reciclagem do solvente e, assim, uma aceitação pelo usuário. Apesar de todos os esforços, sempre irá permanecer um resíduo não-reciclável remanescente da destilação. Este tipo de resíduo deve ser descartado como resíduo halogenado ou não-halogenado ou como mistura de solventes no almoxarifado da universidade.

Em áreas comerciais e industriais, solventes usados e misturas de solventes tem que ser reciclados para o reuso. Os usuários são orientados a coletar, separadamente, os solventes utilizados de acordo com o constituinte principal e a reutilização deste se for economicamente viável e existir um mercado para os produtos reciclados. As condições gerais de reciclagem de solventes são diferentes entre uma indústria química e os laboratórios de ensino e pesquisa das universidades. No caso da indústria existe um número relativamente pequeno de diferentes solventes que são gerados em grandes volumes. Seu uso interno ou a reciclagem externa são, portanto, frequentemente rentáveis. A “reutilização térmica” é somente permitida se o reuso não for viável.

Para o descarte deve ser feita a distinção entre solventes halogenados e não-halogenados. O gasto de solventes orgânicos consiste, geralmente, de vários constituintes. Sua classificação deve ser feita depois do constituinte principal. Se não for possível designá-los para um resíduo de solvente individual toda a mistura de solvente deve ser classificada como “mistura de solventes”.

Comparando com o campo de aplicações comerciais o gasto de solventes usados nos laboratórios de educação e pesquisa são muito menores. Assim, geralmente, estes consistem de uma mistura complexa que, no passado, não eram reciclados e, sim, descartados. Entretanto, coletar separadamente os solventes usados possibilita uma reciclagem vantajosa, onde a qualidade do solvente reciclado frequentemente, atinge a qualidade de um solvente novo. Particularmente nos laboratórios de ensino de química das universidades, para uma química sustentável a reciclagem e o reuso dos solventes devem ser feitas não somente com o propósito econômico e ambiental, mas também com propósito didático. As experiências adquiridas a partir de muitos estudos iniciais de química, em reciclagem e armazenamento de resíduos em escala de laboratório, possibilitam posteriormente aos graduandos em química aplicar os princípios da “química verde” no seu ambiente de trabalho.

Nos parágrafos a seguir os solventes e suas misturas são descritos com mais detalhes, como eles freqüentemente ocorrem na prática nos laboratórios de síntese e em laboratórios de análises.

Descrição dos solventes usados e suas misturas

Solventes e misturas de solventes contendo halogênios abreviados como

- **CFC** (clorofluorcarbonetos)
- **CHC** (hidrocarboneto clorado)
- **HHC** (hidrocarboneto halogenado)

Estas substâncias são freqüentemente nocivas ou tóxicas e perigosas na superfície da água e/ou na atmosfera. **Substâncias perigosas ao ambiente aquático** nunca devem ser colocadas em um rejeito aquoso. Devido as suas propriedades de risco existem leis e decretos para controlar estas substâncias (por exemplo, *HKWAbfV – German Directive on the Disposal of Halogenated Spent Solvents, BGBl. I, p. 1918, October 23, 1989*). Isto, entretanto, deve ser rejeitado para a aplicação de HHC com o propósito de limpeza e como desengordurante, se houver um substituto menos perigoso.

Tetraclorometano (tetracloroeto de carbono) foi banido como solvente desde 1992. Depois da *CFC-Halon-Prohibition-Ordinance* o uso de todos os CFCs halogenados como refrigerantes em larga escala, como agente de limpeza e como solvente não é mais permitido.

Solventes não-halogenados e misturas de solventes

Solventes orgânicos não-halogenados comuns devem ser subdivididos nos seguintes grupos:

- Hidrocarbonetos alifáticos e acíclicos,
- Hidrocarbonetos aromáticos,
- Alcoóis,
- Cetonas,
- Ésteres,
- Éteres, e
- Éterglicóis.

Além destes solventes puros e uma inevitável mistura a partir de sínteses químicas, existem também misturas especiais de solventes para aplicações técnicas como agentes diluentes para corantes, resinas, metais, etc.

Os solventes não-halogenados também podem ser perigosos. Usualmente, eles são (altamente) inflamáveis. Muitos deles são prejudiciais ou tóxicos. Se eles tendem a afetar as condições físicas, químicas ou biológicas da água (que são usualmente o caso para os hidrocarbonetos aromáticos e diferentes éteres) eles são classificados como perigosos em água e não devem ser colocados em resíduos aquosos, isto também é válido para os solventes halogenados.

Reciclagem de Solventes Usados

Depois da especificação legal para a reciclagem de solventes que não são usualmente classificados como resíduos, estes serão introduzidos nas medidas de reciclagem. Em geral, usuários de substâncias perigosas são obrigados a coletar materiais recicláveis, como os

solventes, separadamente e regenerá-los (p.ex. por retificação) e reutilizá-los. A reciclagem de materiais tem alta prioridade quando comparada com o descarte, quando

- For tecnicamente possível,
- Os custos da reciclagem forem aceitáveis quando comparados aos custos do descarte, e
- Existir um mercado para os materiais reciclados.

A necessidade de reciclar é óbvia ao menos para substâncias como os hidrocarbonetos halogenados que são perigosas para a saúde e para o ambiente.

Solventes orgânicos podem ser facilmente reciclados e reutilizados em sínteses. Os solventes coletados separadamente podem ser reciclados por destilação, mesmo que eles contenham outras substâncias com diferentes pontos de ebulição. As misturas solvente-água também podem ser regeneradas da mesma forma. Na prática, numerosos solventes, que são usados regularmente em grandes volumes e são caros, podem ser reciclados por destilação (p. ex. metanol, etanol, acetona, acetonitrila, xileno e todos os hidrocarbonetos halogenados).

Reciclagem de Solventes Centralizada ou Descentralizada?

Os solventes utilizados nos laboratórios podem ser reciclados em uma unidade central ou em local descentralizado. A **reciclagem descentralizada** é, geralmente, mais vantajosa, pois no caso da reciclagem centralizada podem ocorrer alguns problemas relacionados com a coleta não específica, devido a mistura dos frascos coletores. A contaminação dos solventes com pequenas quantidades de substâncias desconhecidas pode, algumas vezes, dificultar o processo de reciclagem. Entretanto, a reciclagem descentralizada no local de origem deve ser favorecida. Uma pré-limpeza pode ser feita com o uso de um evaporador rotatório. As etapas subsequentes da destilação podem, então, ser conduzidas facilmente.

Se não houver um equipamento para reciclagem no local de formação, o solvente usado pode ser coletado e reciclado em uma **unidade central**. Isto deve ser indicado, uma vez que a coleta tipo-específica dos solventes é de suma importância para a reciclagem. Com o objetivo de facilitar a coleta separada dos solventes, os volumes dos frascos para os diferentes tipos de solventes devem ser limitados entre 5 e 10 litros. Através da redução do volume de reagentes estocados a probabilidade de contaminação com outros solventes também é reduzida. Depois da purificação através da coluna de destilação em uma unidade central de reciclagem, os solventes reciclados podem ser devolvidos ao produtor do resíduo ou serem utilizados para fins de pesquisa. Uma condição importante para a reciclagem de solventes é a sua qualidade após a purificação. Estes devem atender as exigências dos usuários para serem aceitos.

Como a Reciclagem de Solventes pode ser Colocada em Prática nas Universidades?

A reciclagem e a reutilização dos solventes em laboratórios de pesquisa e ensino são possíveis e aceitáveis. Os solventes utilizados são a principal fração dos resíduos em laboratórios químicos de ensino e pesquisa. Desde que a coleta de resíduos perigosos foi regulamentada, pela *Ordinance on Hazardous Substances (GefStoffV)*, os solventes coletados podem ser facilmente reciclados em níveis descentralizados nos institutos. Desta forma, os cursos de química podem ser projetados de um modo sustentável.

Integração da reciclagem de solventes nas aulas em laboratórios de química

A participação dos estudantes nas diferentes etapas de purificação é útil no que diz respeito a sensibilização para a reciclagem segura e ambientalmente aceitável. Os estudantes podem aprender formas de coletar separadamente e reutilizar os solventes. Ao mesmo tempo, eles perceberão quais os esforços que tem que ser feitos no trabalho, nas técnicas e na energia para as diferentes etapas de reciclagem. Um objetivo adicional pode ser para resolver os problemas de aceitação dos materiais reciclados na prática.

O conceito de poucos tipos de solvente como base para a reciclagem de solvente na prática

Uma abordagem fundamental para a viabilidade da reciclagem é a redução da diversidade de solventes usados. Dentro do sistema de sustentabilidade de um curso de laboratório de orgânica deve, primeiramente, ser verificado se o grande número de solventes utilizados pode ser reduzido. O uso de 5-7 solventes diferentes para todos os experimentos pode facilitar a separação destes para a coleta, bem como a reciclagem.

Os critérios de seleção para o reuso dos solventes são universalmente aplicáveis, tais como a polaridade, toxicidade, preço e os aspectos de segurança como inflamabilidade, ponto de ignição, etc. Solventes aromáticos como o benzeno e o tolueno podem ser facilmente evitados. No caso dos hidrocarbonetos halogenados, o uso de tetracloreto de carbono é banido pela lei (veja abaixo), clorofórmio e diclorometano devem ser substituídos por outros solventes, quando possível. As seguintes propriedades são de interesse para a seleção do solvente adequado:

- Uma ampla faixa de solubilidade deve ser encontrada com um pequeno número de solventes não-aquosos.
- O risco potencial dos solventes deve ser baixo, isto é, eles devem ser classificados como perigosos ou menos perigosos, e eles não devem ser carcinogênicos, nem mutagênicos.
- O manuseio do solvente deve ser fácil e seguro.
- Sua reatividade deve ser baixa.
- Devem possuir boas propriedades de reciclagem, isto é, eles devem ser fáceis de purificar e secar.
- O custo para aquisição e descarte deve ser baixo.

Os solventes descritos a seguir satisfazem muitos destes requisitos e podem ser aplicados para muitas reações. O baixo risco potencial e a não utilização de solventes não-halogenados tem alta prioridade.

- Acetato de etila (polar, não-prótico)
- Acetona (polar, não-prótico)
- Etanol (polar, prótico; etanol é um solvente apropriado para substituir o metanol que é tóxico)
- Ciclohexano (não-polar, não-prótico; o ciclohexano substitui o benzeno e pode ser usado como azeótropo em vez do tolueno na destilação para remover água por destilação. Isto também pode ser aplicado em reações não-radicalares ao invés do uso do tetracloreto de carbono).
- Terc-butilmetil éter (não-polar, não-prótico. Pode substituir o dietil éter em quase todos os casos, exceto nas reações de Grignard).

O uso de um número limitado de solventes é possível em quase todos os campos de pesquisa e ensino (sínteses, cromatografias, extrações). O uso de outros solventes (em pequenos

volumes) deve ser restrito para aqueles casos onde isto seja essencial. Um exemplo é para a reação de Grignard que necessita do uso de solventes polares anidros, por exemplo, dietil éter ou tetrahidrofurano (THF).

Aspectos da coleta separada dos solventes usados para propósitos de reciclagem

Para uma reciclagem efetiva dos solventes usados é necessário uma coleta específica deles para evitar dificuldades na purificação. Embora a coleta específica dos solventes seja importante, separar misturas com muitos constituintes (≥ 3) em solventes individuais através das propriedades físicas e/ou químicas, é altamente complicada e, conseqüentemente, economicamente inviável. A coleta específica requer mais atenção e cuidado do pessoal que o descarte como era costumeiramente feito no passado. A coleta específica deve produzir bateladas que consistem em pelo menos 80% de um tipo de solvente. Posteriormente, as bateladas devem ser melhores que 90-95% de um solvente formado.

Para alcançar estes objetivos é recomendado que cada laboratório possua recipientes separados para cada tipo de solvente ou para as misturas de solventes usados (por exemplo, ciclohexano/acetato de etila). Estes recipientes devem ter volumes de 3-10 litros e devem ser claramente etiquetados com etiquetas resistentes à solventes. A Figura a seguir mostra um exemplo para a rotulagem adequada de um recipiente de coleta.

Recipientes de coleta de grandes tamanhos não são apropriados. O volume deve ser limitado em 5 litros. Com isto, o espaço necessário para cada recipiente é reduzido e diferentes recipientes podem ser disponibilizados para os diferentes tipos de solventes. Além disso, a quantidade total de solventes inflamáveis estocados no laboratório também é limitada. No caso de muitos recipientes de grande tamanho, os procedimentos de preenchimento são necessários até que o recipiente fique completamente cheio. Com isto, o risco de contaminação com outros solventes também aumenta e afeta a qualidade do solvente reciclado. Recipientes com volumes muito pequenos também são inapropriados, pois devem ser estocados muito frequentemente.

Ciclohexano

Solvente destilado a partir de uma extração líquido-líquido

Frases-R: 11-38-50/53-65-67

Frases-S: 2-9-16-33-60-61-62

Localização: Sala A, Capela de Exaustão 2



Perigoso



Altamente inflamável!

- Feche firmemente o recipiente de coleta!
- A tampa deve ter um selo intacto!
- Se houver derramamento durante o preenchimento do frasco e correr para fora, nas paredes do frasco, deixe evaporar na capela de exaustão.
- Não exceda o nível de preenchimento máximo (veja a marca)!

Como a reciclagem dos solventes é organizada na prática diária?

A condução do solvente para a reciclagem deve consistir nas seguintes etapas:

Os solventes utilizados são coletados em diferentes laboratórios em recipientes de 5 L específicos para os diferentes tipos de solventes. O usuário já deve ter destilado o solvente uma vez, em um evaporador rotatório, antes da coleta dos mesmos nos recipientes. Bombas com água não devem ser usadas para a formação de vácuo. Os resíduos da destilação devem ser depositados como resíduos orgânicos perigosos.

Depois do completo preenchimento dos recipientes estes devem ser enviados para a unidade responsável pela reciclagem de solventes. Esta unidade deve ser um laboratório de reciclagem ou uma unidade de médio porte de destilação. Os recipientes devem ser marcados com uma etiqueta que contenha informações sobre a origem do solvente (nome do fornecedor, laboratório) no caso da necessidade de reclamar da inadequabilidade dos lotes.

Os recipientes devem ser verificados na unidade central por cromatografia à gás para a correta declaração. Se a pureza for acima de 90%, este lote deve ser tratado futuramente. Cada lote que contém mais que 10% de impurezas deve ser devolvido. Nestes casos é recomendado que a pessoa envolvida com o processo seja avisada para melhorar a qualidade de separação.

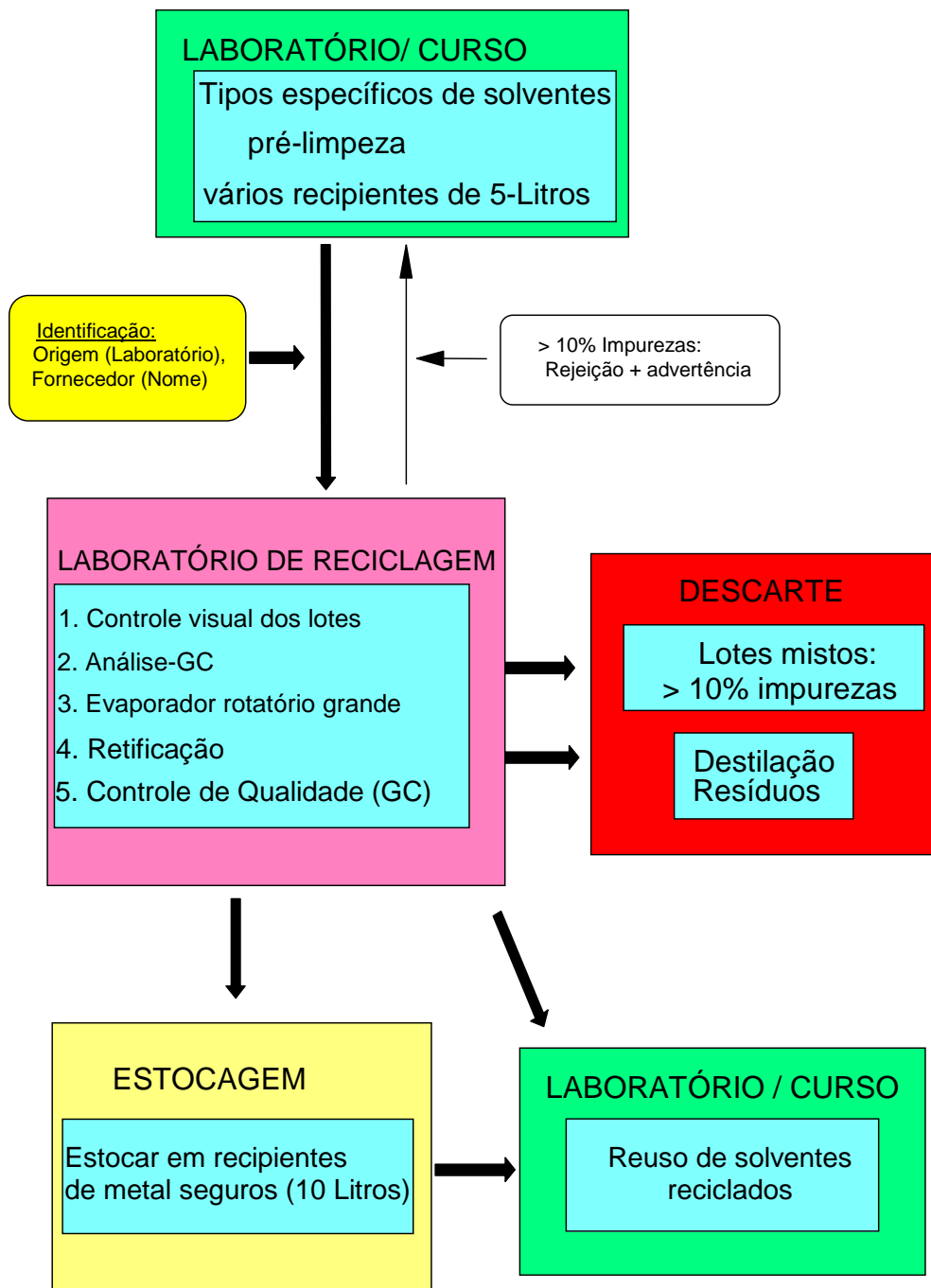
Lotes checados devem ser combinados em um local provisório de estocagem para grandes volumes. Dois grupos serão formados. Solventes recicláveis serão variados e depois trabalhados individualmente. Os outros solventes altamente poluidores também serão combinados mas, neste caso, para propósitos de descarte.

Solventes recicláveis usados serão pré-limpos, primeiramente, em larga escala em evaporadores rotatórios. Impurezas grosseiras permanecerão nos resíduos de destilação. Os solventes pré-limpos serão então destilados em unidades de retificação computadorizada ajustadas para uma qualidade de pelo menos 98%, que é similar aos produtos comerciais novos. Em alguns casos a destilação produz misturas azeotrópicas que são também apropriadas para uso nos laboratórios (por exemplo, misturas de dois componentes de ciclohexano/acetato de etila para permeação em cromatografia em gel). Todos os resíduos de destilação devem ser dispostos como resíduos de solventes halogenados ou não-halogenados de acordo com seu conteúdo (5%).

Para o controle dos solventes destilados, estes devem ser analisados por cromatografia a gás (GC-FID). Seu conteúdo de água deve ser determinado por titulação Karl-Fischer. Os resultados das análises devem ser documentados juntamente com os certificados de reciclagem. Com estes documentos os usuários devem acessar a pureza dos solventes reciclados. A garantia da qualidade da medida e a transparência do procedimento é muito importante para a aceitação do solvente reciclado. No caso do cuidado com o planejamento e da organização, a taxa de recuperação maior que 70% é aceitável.

Os solventes destilados devem ser dispostos em recipientes seguros de metal de 10 L e, depois de passarem pelo controle de qualidade, estes devem ser rotulados. Desde que os recipientes para armazenamento dos solventes sejam seguros contra explosões e quebras, os solventes podem até mesmo serem estocados no laboratório.

O seguinte diagrama mostra os passos mais importantes do procedimento de reciclagem de solventes.



Reutilização Térmica e Recuperação de Energia a partir de Solventes Usados

Outra abordagem para a reutilização de solventes é no tratamento térmico e recuperação de energia. Para propósitos de reutilização térmica os solventes relativamente menos poluidores e não-halogenados devem ser aplicados como material de entrada com custo eficaz. Solventes apropriados para este propósito devem ser coletados separadamente especialmente os que consistirem em substâncias inflamáveis como álcoois (metanol, etanol, isopropanol), cetonas (acetona), diferentes ésteres, xileno, benzeno, tolueno, etc. Estes solventes não devem conter materiais sólidos nem produtos reacionais que possam afetar o processo de incineração. Os solventes usados devem conter somente pequenas quantidades de água. É estritamente

recomendado que estes solventes consistam somente de **hidrocarbonetos** e **solventes contendo oxigênio** (como substâncias individuais ou misturas deles), **mas eles não devem conter halogênios, enxofre e nitrogênio nas moléculas**. Enquanto que, para as empresas de descarte, deve ser informado se uma recuperação de energia é possível a partir destes solventes.

Descarte dos Solventes Usados

No passado, os solventes usados não eram reciclados mas armazenados diariamente nos laboratórios. Isto é ainda rotineiramente praticado em muitos institutos. Apesar de todos os esforços para a aplicação da reutilização deverá permanecer algumas frações que devem ser depositadas como resíduos perigosos e devem ser incineradas em plantas aprovadas.

Quando os solventes usados devem ser depositados? Aspectos de caracterização

Já foi destacado que misturas complexas de solventes não devem ser recicladas. Se elas, adicionalmente, contiverem compostos halogenados a reutilização térmica não é possível (recuperação de energia). Misturas de hidrocarbonetos halogenados devem ser dispostas como

- **misturas de solventes, contendo halogênios**

Se a mistura também contém água, então deve ser declarada como

- **mistura solvente-água, contendo halogênios**

Misturas de solventes não-halogenados com vários constituintes serão melhor declaradas como

- **misturas de solventes, não-halogenados**

Muitos solventes não-halogenados, particularmente os mais fortemente polares, são parcialmente ou completamente miscíveis em água. Se estas misturas contêm elevadas quantidades de água elas não são proveitosas para a destilação devido a elevada demanda de energia. Estes devem ser dispostos como

- **misturas solvente-água, não-halogenado**

Misturas de solventes com água não são definidas futuramente com relação aos seus constituintes. Mas para as empresas de armazenamento é importante conhecer, mesmo que de forma aproximada, a quantidade de água destas misturas, pois isto deve influenciar nas propriedades de combustão. Nestes casos é útil descrever estas misturas como “consiste principalmente de solvente” ou “consiste principalmente de água”. Com isto, os processos para a disposição dos solventes são determinados.

Para um conteúdo de até 20% de solvente orgânico (“consiste principalmente de água”) as rotas de disposição são as seguintes (considerando as impurezas futuras):

- **Resíduos aquosos de laboratório** (somente no caso de solventes miscíveis em água como metanol, etanol, isopropanol, acetona, etc.)
- **Misturas solvente-água, não-halogenados** (se o conteúdo de solventes aromáticos como benzeno, tolueno, xileno, piridina, etc. for acima de 1% e/ou hidrocarbonetos halogenados for abaixo de 5%)
- **Misturas solvente-água, contendo halogênios** (se o conteúdo de compostos halogenados for acima de 5%).

Se o conteúdo de solventes for de 20 – 80% destas misturas devem ser dispostos como

- **Misturas solvente-água, não-halogenados**, ou
 - **Misturas solvente-água, contendo halogênios**
- dependendo das impurezas.

Para um teor de solvente maior que 80% (“consiste principalmente de solvente”) as seguintes rotas de disposição são recomendadas:

- **Solventes usados, não-halogenados** (o tipo específico de solvente deve ser informado. Neste caso, a reciclagem é uma alternativa apropriada),
- **Misturas de solventes, não-halogenados**,
- **Outros solventes não-halogenados.**

Coleta de solventes usados para propósitos de disposição. O que deve ser considerado?

Os solventes usados devem ser classificados em diferentes categorias e serem coletados separadamente. É proibido por lei para misturas intencionais com substâncias desconhecidas ou solventes.

Obedecendo esta regra a saúde ocupacional dos laboratoristas pode ser assegurada, desde que seja considerado que as substâncias possam sofrer reações perigosas entre si.

Hidrocarbonetos clorados podem reagir com alguns outros compostos sob explosão, particularmente com **metais alcalinos e alcalinos terrosos**, assim como com seus óxidos e hidróxidos. Outros problemas sérios podem ocorrer se clorofórmio for misturado com acetona que, freqüentemente, levaram a acidentes no passado.

Por razões de segurança, solventes usados não-halogenados devem ser checados quanto ao conteúdo de peróxidos. Os lotes devem ser neutralizados e os peróxidos devem ser reduzidos, se necessário.

Recipientes plásticos de 5 litros são mais apropriados para o armazenamento de solventes usados. Eles devem ser duráveis e claramente rotulados. Os solventes não-halogenados devem ser coletados separadamente para que os recursos do instituto sejam poupados, pois o armazenamento dos solventes halogenados são mais caros.

Depois de cheios os recipientes de coleta devem ser temporariamente armazenados em um local de tamanho grande, provisório na universidade e livre de vazamentos. Depois de atingir uma quantidade razoável, estes resíduos devem ser encaminhados para as empresas de incineração de resíduos perigosos.