

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Autor: Flavia Ferreira de Souza dos Santos

**Implantação do Plano de Gestão de Resíduos Químicos da
FT – UNICAMP: Oxidação de Herbicidas Triazínicos com
H₂O₂ e Metaloporfirinas**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da
Faculdade de Tecnologia da Universidade
Estadual de Campinas, como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Tecnologia.

Área de Concentração: Tecnologia e Inovação

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho
de Medeiros

Limeira
2011

03/2011

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação/Tese
defendida por Flavia Ferreira de Souza dos Santos
e aprovada através da Comissão Julgadora.
Data 11/05/11 Orientador: [Assinatura]

Unidade FT-UNICAMP
Nº Chamada Sa59u
V. _____ Ed. _____
Tombo BC 91091
Tombo unidade _____
Proc. 16.130-2011
C _____
Preço R\$ 11,60
Data 23-05-2011
Cód. tit. 790420

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA UNIFICADA FT/CTL DA UNICAMP

Sa59u

Santos, Flavia Ferreira de Souza dos
Implantação do plano de gestão de resíduos químicos
da FT-UNICAMP: oxidação de herbicidas triazínicos com
H₂O₂ e metaloporfirinas/Flavia Ferreira de Souza dos
Santos. – Limeira, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Maria Aparecida Carvalho de Medeiros.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Resíduos químicos de universidades.
2. Gerenciamento de resíduos. 3. Herbicidas triazínicos.
4. Oxidação. 5. Metaloporfirinas. 6. Cromatografia gasosa.
- I. Medeiros, Maria Aparecida Carvalho de. II. Universidade
Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.
- III. Título.

Título em inglês: Implementation of chemical waste management plan of FT-
UNICAMP: oxidation of triazine herbicides with H₂O₂ and metalloporphyrins.
Palavras-chave em inglês (Keywords):

- 1- Chemicals wastes university
- 2- Waste management
- 3- Triazine herbicides
- 4- Oxidation
- 5- Metalloporphyrins
- 6- Gas chromatography

Área de concentração: Tecnologia e inovação

Titulação: Mestre em Tecnologia

Banca examinadora: Matthieu Tubino e Valdemar Luiz Tornisielo.

Data da Defesa: 22-02-2011

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Implantação do Plano de Gestão de Resíduos Químicos
da FT – UNICAMP: Oxidação de Herbicidas
Triazínicos com H₂O₂ e Metaloporfirinas**

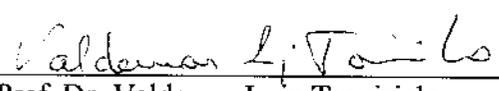
Autor: Flávia Ferreira de Souza dos Santos

Orientador: Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros

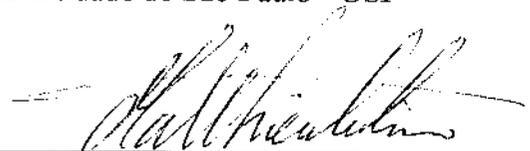
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo
Universidade de São Paulo - USP



Prof. Dr. Matthieu Tubino
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

195651102

Limeira, SP
Janeiro de 2011.

Agradecimentos

À Deus, sempre.

À Profa.Dra Maria Aparecida Carvalho de Medeiros pela orientação desde a iniciação com dedicação, paciência, apoio, incentivo e incansável esforço para buscar as condições necessárias para a realização do presente trabalho e melhoria do laboratório.

Aos Profs.Drs. Mathieu Tubino e Valdemar Tornisielo e Dra. Regina Mircaroni, membros da banca de Qualificação pelas contribuições de grande valia para o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação da FT, especialmente aos Professores Responsáveis pelos Laboratórios e também aos Funcionários dos laboratórios da FT que contribuíram com informações importantes para o diagnóstico dos resíduos gerados.

Aos Funcionários do Laboratório Físico-Químico: Tecnos. MScs. Anjaína Albuquerque, Geraldo Dragoni e Josiane Vendemiatti, que contribuíram grandemente com os processos de gerenciamento e informações sobre os resíduos e implantação do PGR da FT.

Aos Alunos bolsistas da Profa. Maria Aparecida, em especial Glaucia Bertochi e Cássio Beda que me apoiaram e colaboraram de forma ampla para o desenvolvimento do presente projeto.

Às Secretárias da Pós-Graduação, Fátima Aparecida Alves e Karen Tank Mercuri Macedo, pelas informações e cooperações nos trâmites necessários durante todo o desenvolvimento desta Dissertação.

À minha preciosa família, aos meus amigos, em especial Átila, 51, Dani, Gilsão, Magno, Samuca, Yuri, Zóio e ao Ézio, que aqui representam minha família, pela paciência, compreensão e total apoio para a realização desse trabalho e principalmente pelos importantes momentos de descontração.

Resumo

Os resíduos químicos gerados em laboratórios de universidades são complexos devido a grande diversidade dos processos de geração e dos compostos que os constituem. Dessa forma, há necessidade de um plano de gestão para evitar que esses resíduos de composição diversificada sejam dispostos inadequadamente no meio ambiente. Nesse contexto encontra-se em implantação o Plano de Gestão de Resíduos Químicos (PGRQ) dos Laboratórios de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Tecnologia – FT/UNICAMP. Com a finalidade de contribuir para a implantação do PGRQ da FT, o presente projeto visou realizar ações de gestão, tais como o diagnóstico qualitativo e quantitativo dos resíduos gerados em todos os laboratórios da FT, buscar ações de minimização de geração, a divulgação do programa de gestão à comunidade acadêmica usuária dos laboratórios e a avaliação de possíveis alternativas de tratamento de resíduos. O levantamento periódico dos resíduos permitiu traçar o perfil de geração dos laboratórios da FT, fundamental para a implantação do plano de gerenciamento. A primeira transferência de resíduos ao abrigo externo e o oferecimento do curso de capacitação resultaram na redução da quantidade de resíduos gerados. No laboratório de cromatografia da FT tem sido realizado há alguns anos o monitoramento de herbicidas triazínicos em amostras ambientais, o que levou a geração desses resíduos orgânicos perigosos. Diante dessa condição, foi avaliada uma alternativa de tratamento avançado, *via* reação de oxidação catalisada por metaloporfirinas, para a degradação dos resíduos de herbicidas triazínicos. As reações de oxidação dos herbicidas triazínicos e os subprodutos gerados foram monitorados por espectrofotometria UV-Vis e cromatografia gasosa. Os rendimentos das reações de oxidação das triazinas com H_2O_2 e catalisadas pelas metaloporfirinas de ferro (Fe(FTTPCl)) e rutênio (Ru(OCTTPP)), variaram de acordo com as condições de reações para a simazina de 9% a 74% e para a atrazina de 12% a 67%, utilizando a Ru(OCTTPP), sendo que para a Fe(FTTPCl) foram de 1,7% a 66% para a simazina, enquanto que para a atrazina foram de aproximadamente 20% nas melhores condições.

Palavras Chave: resíduos químicos de universidades; gerenciamento de resíduos; herbicidas triazínicos; oxidação; metaloporfirinas, cromatografia gasosa.

Abstract

The chemical waste generated in laboratories of universities are complex due to the great diversity of processes of generation and compounds that comprise them. Thus, there is need for a management plan to prevent the waste of diverse composition are inadequately disposed in the environment. In this context are in implementing the Chemical Waste Management Program of Teaching and Research Laboratories of the Faculty of Technology - FT / UNICAMP. With purpose of contribute to the implementation of the FT's Management Program, this project aimed to carry out management actions as the qualitative and quantitative diagnostic of the waste generated in the whole laboratories from FT, to look for actions to minimize the waste generation, dissemination of management program for the academic community users of the laboratory and the evaluation of possible alternatives for waste treatment. The periodic survey of waste allowed tracing the profile generation FT Laboratories, has been crucial for the implementation of the management plan. The first waste transference for the external shelter and the offering of the training course resulted in reducing the amount of waste generated. In the chromatography laboratory of FT was performed for several years monitoring triazine herbicides in environmental samples, with the generation of hazardous organic wastes. In this connection, the another aim of the present work has focused in a advanced treatment alternative by oxidation reaction catalyzed by metalloporphyrins for the degradation of triazine herbicides residues. The oxidation reactions of the triazines herbicides with H_2O_2 and catalized by iron (Fe(FTTPCl) and ruthenium (Ru(OCTTPP)) metalloporphyrins were obtained with variation according to the reactions conditions, from 9% to 74% for simazine and from 12% to 67% for atrazine, using Ru(OCTTPP), while for Fe(FTTPCl) the yields were from 1.7% to 66% for simazine and ca. 20% for atrazine at the best conditions.

Key Words: chemical residues of universities; wastes management; triazine herbicides; oxidation; metalloporphyrins, gas chromatography.

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas moleculares e propriedades físico-químicas dos herbicidas atrazina e simazina.	11
Figura 2. ferro(III)-protoporfirina IX.	13
Figura 3. Ciclo catalítico das metaloporfirinas e citocromo P450.	14
Figura 4. Diagrama esquemático de um espectrofotômetro UV-Vis de varredura de duplo feixe.	17
Figura 5. Diagrama esquemático de funcionamento de um cromatógrafo gasoso.	18
Figura 6. Etapas da construção do Abrigo de Resíduos da FT.	22
Figura 7. Rótulos para identificação dos resíduos.	24
Figura 8. Planilha de resíduos para inventário de passivos e ativos.	25
Figura 9. Estrutura molecular da porfirina de Ferro(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfirina de cloreto de ferro(III)).	27
Figura 10. Estrutura molecular da porfirina de Rutênio (2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina de rutênio(II)carbonil)	27
Figura 11. Micro-reator de oxidação dos herbicidas triazínicos	28
Figura 12. Espectrofotômetro UV-Vis GBC	29
Figura 13. Cromatógrafo a gás CG-TRACE	29
Figura 14. Resíduos gerados no Laboratório de Materiais de Construção Civil, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	35
Figura 15. Resíduos gerados no Laboratório de Solos e Pavimentações, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	36
Figura 16. Resíduos gerados no Laboratório de Telecomunicações, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	38
Figura 17. Resíduos gerados no Laboratório de Fotônica Aplicada, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	39
Figura 18. Resíduos gerados no Laboratório de Tratamento de Efluentes, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	41
Figura 19. Resíduos gerados no Laboratório de Ecotoxicologia e Limnologia Aquática, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	43
Figura 20. Resíduos gerados no Laboratório de Cromatografia, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	44
Figura 21. Área de armazenamento provisório de resíduos no Laboratório Físico-Químico. a) Bombonas antes da retirada. b) Caixas antes das retirados. c) Desobstrução da área após retirada.	45
Figura 22. Resíduos gerados no Laboratório de Análises Físico-Químicas, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	47
Figura 23. Quantidade de resíduo gerado por experimento didático, em mL.	50
Figura 24. Quantidade de resíduos gerados por ensaio nas disciplinas ST305 e ST405, em mL.	51
Figura 25. Resíduos passivos incineráveis da FT, retirados pelo Grupo Gestor da Unicamp em 2006.	53

Figura 26. Gráfico do inventário dos resíduos passivos e ativos gerados nos laboratórios da FT, levantados de Setembro de 2009 à Dezembro de 2010.	55
Figura 27. Cadastro do brometo de potássio no Banco de Reagentes Químicos do GGR.	60
Figura 28. Cadastro da orto-toluidina no Banco de Reagentes Químicos do GGR.	60
Figura 29. Transferência dos resíduos incineráveis do Lab FQ para o abrigo de resíduos.	61
Figura 30. Curva de calibração da atrazina e simazina.	63
Figura 31. Cromatogramas de 0, 30 e 60 min de reação com simazina (0,37 μmol), Ru(OCTTPP) (1,5 μmol) e peróxido de hidrogênio (1796,8 μmol).	65
Figura 32. Superposição dos cromatogramas de 0 a 80 min. da reação com 0,37 μmol de simazina, 1,51 μmol de Ru(OCTTPP) e 1197,9 μmol de H_2O_2	66
Figura 33. Gráfico da concentração da simazina em função do tempo de uma reação com 0,37 μmol de substrato, 1,51 μmol de Ru(OCTTPP) e 1197,9 μmol de H_2O_2	67
Figura 34. Gráfico da concentração em função do tempo de uma reação de simazina com Fe(FTTPCl) monitorada por 24 horas no cromatógrafo.	69
Figura 35. Espectro do herbicida simazina (0,37 μmol).	70
Figura 36. Espectro da Fe(FTTPCl) 0,94 μmol , tempo inicial de reação.	71
Figura 37. Espectros de 0 a 120 min. de uma reação com SIM + Fe(FTTPCl) + 600 μL H_2O_2 . ..	71
Figura 38. (a): Absorbância em função do tempo de reação de SIM + Fe(FTTPCl) + 600 μL de H_2O_2 , com 60 min e (b): Absorbância em função do tempo de reação de SIM + Fe(FTTPCl) + 50 μL de H_2O_2 , com mais de 240 min.	72
Figura 39. Espectro da mistura de herbicidas (SIM+ATR) a 25 mg/L.	73
Figura 40. Espectro da Ru(OCTTPP) 151 μmol , tempo inicial da reação.	73
Figura 41. Espectros de 0 a 120 min de uma reação com ATR + SIM + Ru(OCTTPP) + H_2O_2 . ..	74
Figura 42. Velocidade de degradação da rutêniooporfirina em reações com os herbicidas em mistura e separados.	75
Figura 43. Comparação entre os tempos de degradação da Fe(FTTPCl) e da Ru(OCTTPP) em condições semelhantes de reação.	76
Figura 1. Fluxograma das atribuições dos setores didático, de pesquisa, de extensão e prestação de serviço da FT.	88

Lista de Tabelas

Tabela 1. Condições da 1ª etapa de reações.	30
Tabela 2. Condições da 2ª etapa de reações.	31
Tabela 3. Condições da 3ª etapa de reações.	31
Tabela 4. Rampa utilizada na 1ª Etapa de reações com o detector FID.	32
Tabela 5. Rampa utilizada na 2ª e 3ª Etapa de reações com o detector FID e ECD.....	32
Tabela 6. Seqüências de concentrações de analitos utilizadas para a elaboração das curvas de calibração.....	32
Tabela 7. Resíduos gerados no Laboratório de Materiais de Construção Civil, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	35
Tabela 8. Resíduos gerados no Laboratório de Solos e Pavimentações, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.....	36
Tabela 9. Resíduos gerados no Laboratório de Telecomunicações, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.....	37
Tabela 10. Resíduos gerados no Laboratório de Fotônica Aplicada, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.....	39
Tabela 11. Resíduos gerados no Laboratório de Tratamento de Efluentes, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	40
Tabela 12. Resíduos gerados no Laboratório de Ecotoxicologia e Limnologia Aquática de Efluentes, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.	42
Tabela 13. Resíduos gerados no Laboratório de Cromatografia, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.....	44
Tabela 14. Resíduos gerados no Laboratório de Físico-Químico, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.....	47
Tabela 15. Geração total de resíduos por experimento, por disciplina, por ano e por aluno.	49
Tabela 16. Resíduos gerados no Laboratório de Físico-Químico, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.....	54
Tabela 17. Reagentes vencidos lacrados do Laboratório Físico-Químico disponibilizados no Banco de Reagentes Químicos do GGR.....	59
Tabela 18. Distribuição de resíduos e reagentes perigosos nas baias do abrigo de resíduos.	62
Tabela 19. Tempo de retenção dos herbicidas atrazina e simazina nas três etapas de reações.	63
Tabela 20. Parâmetros avaliados para a validação do método cromatográfico.....	64
Tabela 21. Eficiências de degradação dos herbicidas Atrazina e Simazina – 1ª Etapa.....	65
Tabela 22. Eficiências de degradação dos herbicidas Atrazina e Simazina – 2ª Etapa.....	66
Tabela 23. Eficiências de degradação dos herbicidas com adição em dose única e progressiva do oxidante.	67
Tabela 24. Eficiências de degradação dos herbicidas Atrazina e Simazina – 3ª Etapa.....	68
Tabela 25. Eficiências de degradação do herbicida Simazina – 3ª Etapa.....	69
Tabela 1. Lista de incompatibilidade entre produtos químicos.....	89
Tabela 2. Substâncias químicas incompatíveis com embalagens de Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	90

SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Resumo	vi
<i>Abstract</i>	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
SUMÁRIO.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Gestão de resíduos químicos de laboratórios.....	4
3.1.1. Etapas de gerenciamento de resíduos químicos de laboratórios	6
3.2. Tratamento de resíduos químicos de laboratório.....	8
3.3. Propriedades dos herbicidas triazínicos.....	11
3.4. Tratamento de resíduos de herbicidas triazínicos.....	12
3.4.1. Ação biomimética de compostos metaloporfirínicos	13
3.4.2. Aplicação de catalisadores metaloporfirínicos no tratamento de resíduos contendo herbicidas triazínicos	15
3.5. Fundamentos da espectrometria UV-Vis.....	16
3.6. Fundamentos da cromatografia gasosa.....	18
3.6.1. Desenvolvimento de métodos cromatográficos	19
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
4.1. Perfil da área de estudo: Faculdade de Tecnologia – FT/UNICAMP	21
4.1.1. Comissão de Gestão de Resíduos Químicos	22
4.2. Gestão dos resíduos químicos dos laboratórios da FT.....	24
4.3. Minimização da geração de resíduos em experimentos didáticos	25
4.4. Tratamento de resíduos triazínicos por oxidação com catalisadores metaloporfirínicos ..	26
4.4.1. Reagentes.....	26
4.4.2. Equipamentos	28
4.4.3. Procedimentos	29
4.4.4. Validação do método cromatográfico para análise de herbicidas triazínicos	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. Diagnóstico de geração de resíduos específico de cada laboratório da FT	34
5.1.1. Laboratório de Materiais de Construção Civil	34
5.1.2. Laboratório de Solos e Pavimentações.....	35
5.1.3. Laboratório de Telecomunicações.....	37
5.1.4. Laboratório de Fotônica Aplicada (LaFA).....	38
5.1.5. Laboratório de Tratamento de Efluentes	40
5.1.6. Laboratório de Ecotoxicologia e Limnologia Aquática (LEAL)	41
5.1.7. Laboratório de Cromatografia	43

5.1.8.	Laboratório de Análises Físico-Químicas	45
5.2.	Diagnóstico da geração de resíduos nos experimentos didáticos da FT	48
5.2.1.	Ações de minimização dos resíduos didáticos	51
5.3.	Diagnóstico geral dos resíduos químicos gerados na FT	53
5.3.1.	Inventários dos resíduos da FT	53
5.4.	Ações exercidas para o gerenciamento dos resíduos químicos da FT	56
5.5.	Oxidação de herbicidas triazínicos por peróxido de hidrogênio e catalisadores metaloporfirínicos de ferro e rutênio	62
5.5.1.	Validação do método cromatográfico	62
5.5.2.	Análises cromatográficas – 1ª Etapa	64
5.5.3.	Análises cromatográficas - 2ª Etapa	65
5.5.4.	Análises cromatográficas - 3ª Etapa	68
5.5.5.	Análises espectrofotométricas	70
6.	CONCLUSÕES	77
6.1.	Gestão dos resíduos químicos da FT	77
6.2.	Oxidação de resíduos de herbicidas	77
7.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	ANEXO A – Oficialização do Plano de Gestão de Resíduos da FT	86

1. INTRODUÇÃO

A implantação de Programas de Gestão de Resíduos Químicos Laboratoriais tem sido objeto de interesse em várias universidades do país e do mundo, sobretudo nas duas últimas décadas, em reconhecimento à necessidade de alterar a realidade de descaso para com o meio ambiente, associado à responsabilidade objetiva do gerador e à consciência de sustentabilidade. No meio universitário, são gerados os mais variados tipos de resíduos químicos, incluindo, conforme Jardim (1998), metais pesados, solventes halogenados e material infectante, provenientes das atividades de ensino, pesquisa e extensão.

A atuação das universidades como entidades geradoras de resíduo tem aumentado a preocupação quanto aos meios de estocagem e descarte, muitas vezes inadequadamente adotados, ocasionando risco ao meio ambiente e à saúde humana. Para a destinação final de resíduos químicos de laboratórios de ensino e de pesquisa, toma-se como base a mesma legislação adotada pelas indústrias, uma vez que não há legislação específica voltada para resíduos de laboratórios de universidades.

Implantado a partir de 2001, o Programa Gestor de Resíduos Radioativos, Biológicos e Químicos da UNICAMP teve como objetivo primordial definir normas e procedimentos no âmbito da universidade, de maneira a garantir a minimização de impacto ambiental destes.

Foi realizada, na UNICAMP, uma estudo de geração de resíduos por cada Aluno formado no curso de Química, cerca de 12 kg de resíduos perigosos por Aluno durante todo o período da Graduação (MICARONI, 2002).

A Faculdade de Tecnologia – FT, localizada no campus I do município de Limeira, é uma das mais recentes Unidades de Ensino e Pesquisa da UNICAMP, anteriormente foi o Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET), sendo que como CESET já havia uma capacidade geradora de resíduos químicos de quantidade e diversidade proporcionais, entretanto, a partir da sua transformação em faculdade em 2009, há novas perspectivas de pesquisas e conseqüentemente de aumento no potencial de geração de resíduos de laboratórios (MEDEIROS *et al.*, 2008). Neste cenário, vem sendo implantado um Programa de Gestão de Resíduos Químicos dos Laboratórios de Ensino e Pesquisa da FT, sendo que o presente projeto visa contribuir nesta linha de Pesquisa.

A implantação de programas de gestão de resíduos de laboratórios acadêmicos deve levar alguns fatores em consideração, como a grande variedade de resíduos gerados devido a diversidade dos projetos de pesquisa desenvolvidos e a abrangência das disciplinas de Graduação, além desses fatores a necessidade de colaboração de toda a comunidade acadêmica para a gestão eficiente dos resíduos.

Tendo em vista as pesquisas realizadas com o monitoramento de herbicidas da classe das triazinas na FT, sob a orientação da Profa.Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros, devido ao uso destes em plantações de cana-de-açúcar, cultura predominante na região do município de Limeira, ao longo destes anos de pesquisas ocorreu a geração desses resíduos potencialmente cancerígenos provenientes das análises via cromatografia gasosa, no Laboratório de Cromatografia da FT.

Como alguns trabalhos de pesquisas de monitoramento de herbicidas triazínicos em andamento e já realizadas na FT, geradoras desses perigosos resíduos têm-se:

- *Monitoring of triazine herbicides in surface water, and soil samples from sugarcane agriculture region-Brazil by Gas Chromatography: The influence of many years of triazine herbicide application (MEDEIROS et al., 2009).*

- *Determinação dos herbicidas atrazina e simazina em águas superficiais da Represa Morro Azul-Município de Iracemápolis por cromatografia gasosa via detector de captura de elétrons (SANTOS et al., 2008).*

- *Monitoramento de Herbicidas Atrazina e Simazina em Águas Superficiais na Região do Município de Limeira por Cromatografia Gasosa (GC-ECD) (Projeto de Iniciação Científica em andamento).*

Estes trabalhos despertaram a importância de desenvolvimentos de tecnologias para o tratamento de resíduos de herbicidas triazínicos.

Os herbicidas triazínicos, por serem compostos orgânicos halogenados possuem características que permitem sua degradação por processos oxidativos catalisados por compostos metaloporfirínicos. As metaloporfirinas são empregadas como catalisadores de uma variedade de reações de oxidações, dentre as quais, muitas são de grande importância para aplicações ambientais, sobretudo aquelas com o doador de oxigênio peróxido de hidrogênio, que é um dos oxidantes considerado mais versáteis e ambientalmente correto, devido ao peróxido de hidrogênio oxidar os contaminantes em produtos mineralizados (CO₂, sais e fragmentos orgânicos biodegradáveis).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente projeto teve como objetivo a contribuição para a elaboração e implantação do Plano de Gestão de Resíduos Químicos dos Laboratórios da FT – UNICAMP, preliminarmente apresentado ao Grupo Gestor de Resíduos da UNICAMP, contribuindo no estudo da degradação oxidativa de herbicidas triazínicos, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio e aplicando os catalisadores metaloporfirínicos de ferro e de rutênio.

2.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos têm-se os listados a seguir:

- Diagnóstico quantitativo e qualitativo dos resíduos gerados nos laboratórios da Faculdade de Tecnologia,
- Proposta de práticas de gerenciamento dos resíduos gerados nos laboratórios da FT,
- Verificação de práticas de minimização dos resíduos gerados nos experimentos didáticos,
- Tratamento avançado dos resíduos de herbicidas triazínicos (atrazina e simazina) utilizando reações oxidativas, catalisadas por metaloporfirinas de ferro e rutênio,
- Aplicação das técnicas da Espectrofotometria UV-Vis e Cromatografia Gasosa com detector de captura de elétrons (ECD) e detector de ionização por chama (FID) para o monitoramento das reações de oxidação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Gestão de resíduos químicos de laboratórios

Os resíduos químicos são definidos como todo material com potencial de causar danos à organismos vivos, à materiais, estruturas ou ao meio ambiente; ou ainda, que pode tornar-se perigoso por interação com outros materiais. Os resíduos potencialmente perigosos são aqueles que apresentam toxicidade, reatividade, corrosividade, inflamabilidade, explosividade, radioatividade, patogenicidade, e outras características que possam colocar em risco a saúde humana e o meio ambiente (NBR 10.004:2004).

Um fator desfavorável em relação aos impactos causados pela geração de resíduos em Universidades é a falta de uma legislação específica para esses tipos de resíduos. Desta maneira, como alternativa para minimizar os impactos ambientais consequentes da disposição inadequada desses resíduos no meio ambiente, as instituições geradoras, como laboratórios de ensino e pesquisa, têm implantado programas de gestão dos resíduos aplicáveis às atividades geradoras e tomam como base as legislações Decreto Estadual No. 8468/76 e a Resolução CONAMA Nº357/05, que dispõe sobre lançamento de efluentes em corpos d'água.

As indústrias, assim como as instituições acadêmicas encontram problemas em lidar com os resíduos químicos gerados, principalmente devido aos custos de gerenciamento e disposição desses resíduos, embora os investimentos financeiros iniciais sejam recompensados quando um gerenciamento adequado é empregado com sucesso e têm ação contínua.

Os resíduos químicos gerados em Universidades, diferentemente das indústrias, geram pequenas quantidades de resíduos, porém com uma maior diversidade de composição química, além disso, a composição dos resíduos químicos de universidades muda a cada novo projeto em desenvolvimento, esse fato encarece ainda mais o tratamento e disposição final (ASHBROOK e REINHARDT, 1985).

Os benefícios ambientais do gerenciamento adequado de pequenas quantidades de resíduos químicos podem não ser tão significativos quanto os benefícios do gerenciamento das grandes quantidades de resíduos geradas pelas indústrias, mas há um benefício substancial para o

aprendizado dos estudantes, futuros profissionais, quanto às técnicas apropriadas de gerenciamento de resíduos (ASHBROOK e REINHARDT, 1985).

De acordo com Jardim (1998) os resíduos gerados em laboratórios acadêmicos são classificados como resíduo ativo, principal alvo de um programa de gerenciamento, proveniente das atividades rotineiras da unidade geradora; ou podem ser classificados como resíduo passivo, o qual compreende o resíduo estocado, não caracterizado que aguarda destinação final.

Em laboratórios é freqüente a classificação de alguns reagentes como resíduo passivo, por estarem armazenados há algum tempo sem utilização, devido data de validade expirada ou má aparência do rótulo, sendo descartadas as possibilidades de reutilização, recuperação e reciclagem.

Zacnaro Jr. (2002) cita um trabalho de estágio em que foram realizados ensaios em 30 amostras de reagentes vencidos descartados, dos quais apenas um não apresentou os resultados esperados para o tipo de reagente.

Pesquisa realizada na Universidade de Brasília – UnB – permitiu um levantamento sobre o a destinação de reagentes vencidos dos laboratórios. Os dados revelarem que 40 % dos reagentes vencidos continuam sendo utilizados e 35% são armazenados para recolhimento pela prefeitura do campus (IMBROISI *et al.*, 2006).

Afonso *et al* (2005), Zacnaro Jr. (2002) e Imbroisi *et al.*, (2006) afirmam que só deve ser considerado resíduo o material remanescente de um processo que tenha perdido qualquer utilidade ou valor, não podendo mais ser utilizado, recuperado ou reciclado, pois todo procedimento de tratamento ou destinação final de um material traz algum tipo de agressão ao meio ambiente ou risco à saúde pública, além de envolver elevado gasto de recurso financeiro.

A implantação de um programa de gestão de resíduos, conforme Jardim (1998) exige mudanças de atitudes e requer alimentação contínua, trazendo resultados a médio e longo prazo, por isso deve ser bem equacionado, discutido e assimilado pelos responsáveis pela manutenção e sucesso do mesmo. Algumas condições básicas devem ser consideradas para o sustento de programas de gerenciamento de resíduos, como apoio institucional, a priorização dos recursos humanos envolvidos e avaliação constante dos resultados obtidos.

3.1.1. Etapas de gerenciamento de resíduos químicos de laboratórios

As seguintes etapas de gestão de resíduos são empregadas nos laboratórios de ensino e pesquisa (VIANA e TEIXEIRA, 2006; NOLASCO, *et al.*, 2006; JARDIM, 2001):

Minimização: Minimizar a quantidade e o potencial impactante dos resíduos ao meio ambiente, através de adoção de metodologias em escala reduzida, substituição de reagentes e mudanças nos procedimentos experimentais.

Segregação: separação dos resíduos no momento e local da geração de acordo com características físicas, químicas, biológicas, seu estado físico e riscos envolvidos a fim de facilitar a disposição final.

Acondicionamento: Dispor os resíduos segregados em recipientes adequados, sem vazamentos e resistentes.

Identificação: Medidas que permitem reconhecimento de resíduos conhecidos, deve ter fácil visualização e conter os símbolos da periculosidade.

Reuso e Reciclagem: Utilização de técnicas de reprocessamento, como filtração e destilação dos resíduos, ou obtenção de matéria-prima para o uso em outros procedimentos.

Armazenamento: Acondicionamento dos resíduos em ambiente exclusivo, identificado, construído de material impermeável, com abertura para ventilação e acesso facilitado para os veículos coletores.

Coleta e transporte: remoção dos resíduos do abrigo de resíduos e transporte até a unidade de tratamento ou disposição final.

Tratamento: aplicação de processo que modifique o potencial perigoso do resíduo. O tratamento pode ser aplicado no próprio estabelecimento gerador, caso haja estrutura para tal ação.

Disposição final: A disposição pode ser feita em aterros ou outros locais apropriados.

No Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA-USP, o processo de gerenciamento de resíduos abrange resíduos líquidos, sólidos e gasosos. O programa de gerenciamento possui ampla divulgação, devido a ações como criação de uma página de rede na internet, oferecimento de cursos para representantes dos laboratórios e cursos para a comunidade acadêmica da região (TAVARES e BENDASOLLI, 2005).

Como prática de gestão, os resíduos de compostos enriquecidos nos isótopos ^{15}N e ^{34}S são reaproveitados, as soluções com metais pesados são tratadas por precipitação química, com auxílio de um filtro prensa para separação do precipitado, o cobre dos resíduos de óxido de cobre é reciclado, e as ponteiros, luvas e papéis contaminados são segregados. Para prevenir a poluição atmosférica foram instalados lavadores de gases e filtros de carvão ativado nas capelas. Além das práticas adotadas, a Instituição possui um sistema de purificação de água por deionização em colunas contendo resinas de troca iônica, com desinfecção via luz UV, com economia no consumo de água e luz (TAVARES e BENDASOLLI, 2005).

Uma alternativa para a disposição final que vem sendo adotada por algumas das universidades do Estado do Paraná é a destinação dos resíduos para cimenteiras para o co-processamento (GOBBI *et al.*, 2004 e CUNHA, 2001). Na UFPR, segundo Cunha (2001), os resíduos compatíveis são misturados no mesmo recipiente e neutralizados com fim de diminuir a incompatibilidade. Após a neutralização são misturados em uma bombona de aprox. 30 L após teste de incompatibilidade e encaminhados para a cimenteira para elaboração do plano de co-processamento.

A metodologia de neutralização dos resíduos adotada pela UFPR (CUNHA, 2001) facilita o armazenamento e destinação dos resíduos, porém, deve ser realizada por pessoal capacitado e com o máximo de cuidado à segurança devido à intensa periculosidade que apresenta.

Na UFRS, os resíduos foram separados por disciplina para facilitar o gerenciamento. Nas disciplinas do curso de Química, houve inserção de conceitos de redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos pelos alunos, os quais, distribuídos em grupos, pesquisaram alternativas de tratamento na literatura. De acordo com Gerbase *et al.* (2006), essa prática permitiu capacitar os alunos a definirem estratégias adequadas para recuperação de resíduos.

Na UNICAMP, foi implantado a partir de 2001, o Programa Gestor de Resíduos Radioativos, Biológicos e Químicos da UNICAMP, que teve como objetivo primordial definir normas e procedimentos no âmbito da universidade, de maneira a garantir a minimização de impacto ambiental dos resíduos gerados.

3.2. Tratamento de resíduos químicos de laboratório

O tratamento dos resíduos químicos pode ser químico, físico ou biológico. A neutralização ácido/base e a precipitação química de metais são práticas simplificadas que não exigem o uso de equipamentos sofisticados. A incineração é um processo de tratamento de resíduo bastante empregado pelos laboratórios de universidades, por ser um método abrangente quanto à tipologia de resíduos compatível com o processo, apesar de ter suas restrições.

No campus da USP (Universidade Estadual de São Paulo) em São Carlos, foi criado o Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ), capaz de tratar os resíduos provenientes dos laboratórios do campus, promove a recuperação de solventes orgânicos, precipitação de soluções metálicas, neutralização de soluções e disposição adequada de resíduos não-descartáveis, com novas metodologias sempre em avaliação para contemplar a vasta diversidade de resíduos gerados. Quando não há possibilidade de tratamento dentro do laboratório, os resíduos são levados para o tratamento por incineração por empresa terceira (ALBERGUINI *et al.*, 2003).

O processo de incineração de resíduos, para que seja um processo eficiente de tratamento de resíduos orgânicos, deve ser realizado de forma a atender todas as precauções necessárias, pois, assim como todo processo, a incineração também gera resíduos compostos por metais pesados, produtos de combustão incompleta e novas substâncias químicas formadas, gerados na forma de gases e cinzas; destaque deve ser dado à emissão de poluentes orgânicos persistentes, os POPs.

Para que a emissão de poluentes seja reduzida devem ser instalados equipamentos como lavador de gás, precipitador eletrostático e filtros industriais. E a ocorrência dos seguintes fatores deve ser evitada: falta de energia elétrica, baixa temperatura, falta de chama, baixo teor de oxigênio na pós-combustão ou chaminé; pois esses fatores promovem a combustão incompleta do resíduo, responsável pela formação de poluentes perigosos.

Para Barbosa (2003) o processo de incineração, deve ser acompanhado de tratamento dos gases e cinzas resultantes, antes de serem encaminhados para um aterro qualificado. Entretanto, o atendimento às recomendações da NBR 11.175/90, que trata da incineração de resíduos sólidos, e da Resolução CONAMA No. 316/02, que dispõe sobre o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, permitem o controle de emissão de poluentes e o reuso dos

resíduos e subprodutos formados como combustíveis auxiliares da incineração. Além do reuso dos resíduos como combustíveis auxiliares, há possibilidade de recuperação do calor emitido na queima. Contudo, devido a problemática dos resíduos gerados no processo, de acordo com a Resolução CONAMA No 316/02, a prática de incineração só pode ser empregada para o tratamento de um resíduo quando comprovado não haver alternativa melhor de tratamento.

A incineração é o método que está sendo amplamente empregado para tratamento de resíduos de caráter orgânico apesar dos elevados custos envolvidos devido à necessidade de aquecimento em temperatura de no mínimo 800 °C. Para resíduos de solventes orgânicos, outra possível alternativa de tratamento é o processo de destilação, é um processo menos dispendioso em termos de operação, porém a instalação necessita de grande investimento financeiro, além de ser uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente, em termos de periculosidade dos resíduos gerados no processo.

Na técnica de destilação deve-se ter precaução quanto à pureza dos produtos resultantes para que seja possível o reuso do solvente recuperado. Assim como todos os processos de tratamento, o processo de destilação de solventes possui suas limitações.

As limitações mais relevantes são: a presença de impurezas no solvente a ser tratado, sensibilidade ao calor de algumas impurezas, como os peróxidos e as impurezas de caráter ácido ou básico, que podem causar modificações na composição química do solvente (FERREIRA, 1992), portanto, essas impurezas devem ser removidas antes do resíduo ser submetido ao tratamento por destilação. O processo de destilação de solventes deve ser realizado de maneira bastante cautelosa, de forma a prevenir-se de reações não esperadas.

A precipitação química é uma alternativa viável de tratamento de resíduos aquosos contendo metais pesados, pois reduz consideravelmente a quantidade de resíduos a serem dispostos, uma vez que a fração aquosa, sobrenadante do tratamento, pode ser descartada após verificação da ausência de compostos metálicos, restando apenas a fração sólida metálica para disposição em aterro específico. Outro fator que atesta a viabilidade dessa técnica de tratamento é a possibilidade de recuperação dos metais presentes no resíduo aquoso com reuso para fins menos nobres.

Bendassoli *et al* (2003), avaliaram a eficiência de recuperação de prata dos resíduos aquosos de análise de DQO. Utilizando como agente precipitante uma solução saturada de NaCl, formando o precipitado cloreto de prata, em seguida foi adicionado hidróxido de sódio para

formação de óxido de prata. A eficiência da metodologia proposta foi avaliada pela comparação entre a massa de Ag_2O produzida e a massa teórica possível de se obter. Porém, a viabilidade do método adotado para verificação da eficiência é questionável por estar baseado em dados teóricos. Para a confirmação da eficiência da precipitação deveria ser realizada uma análise quantitativa de metais presentes na amostra sobrenadante.

Na precipitação química de resíduos contendo cromo, Giovannini *et al.* (2008) adicionaram tiosulfato de sódio em meio ácido para redução do Cr^{+6} a Cr^{+3} , na etapa seguinte adicionaram hidróxido de sódio para a formação de hidróxido de cromo precipitado. Para a verificação da eficiência de remoção dos metais, o sobrenadante aquoso foi submetido à análise por espectrometria de absorção atômica para confirmação da ausência do metal cromo.

Dallago *et al.* (2008), realizaram a remoção seletiva dos metais prata, mercúrio, cromo e ferro de um resíduo de análise de DQO. A remoção de prata e mercúrio foi conduzida com os íons cloreto, brometo e iodeto como precipitantes, e para a remoção seletiva dos íons Ag e Hg, o precipitado do ensaio com cloretos, AgCl e HgCl , foi submetido à solubilização do AgCl com hidróxido de amônio, formando uma espécie solúvel, e permitindo a separação do cloreto de mercúrio que manteve-se na forma sólida. Para a remoção de ferro e cromo foi empregado hidróxido de sódio, mas não foi realizada a separação seletiva desses metais. O líquido resultante dos processos de precipitação foi analisado via espectrometria de absorção atômica para verificação da eficiência da remoção dos metais da solução, os resultados encontrados estavam dentro do permitido pela legislação estadual vigente.

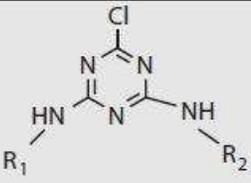
A precipitação química, se comparado às técnicas de tratamento anteriormente citadas, não é um método dispendioso. Entretanto, é necessário otimizar o método adotado, utilizando reagentes menos perigosos, em menores concentrações e proporções e de menor custo financeiro para a garantia da eficiência do processo de tratamento.

Alguns resíduos caracterizados por particularidades específicas merecem atenção especial quanto à forma de tratamento e disposição final, dentre estes se encontram os resíduos de herbicidas, os quais devem receber tratamento diferenciado devido sua característica de composto orgânico halogenado.

3.3. Propriedades dos herbicidas triazínicos

Os herbicidas triazínicos, atrazina e simazina, possuem características físico-químicas de moléculas persistentes e perigosas ao meio ambiente. A atrazina e a simazina, são herbicidas seletivos para o controle de ervas daninhas, agem inibindo a reação de fotossíntese nessas plantas, devido à redução da quantidade de CO₂ fixado na planta. Esses compostos, em contato com seres humanos, podem causar câncer e efeitos mutagênicos (GOTARDO, 2006).

As triazinas são herbicidas de hidrólise lenta, com baixa pressão de vapor (atrazina $2,95 \cdot 10^{-5}$ Mpa e simazina $3,85 \cdot 10^{-5}$ Mpa) e solubilidade em água baixa para a simazina (5 mg/L) e moderada para a atrazina (33 mg/L), conforme apresentado na Figura 1. Possuem anel heterocíclico de seis membros em que os átomos de carbonos são simetricamente localizados e os substituintes das posições 2, 4 e 6, constituem-se no diferencial entre as várias formulações disponíveis comercialmente (PACÁKOVÁ *et al*, 1996 apud GARBELLINI *et al*, 2007). Na Figura 1 também são apresentadas as estruturas moleculares e as propriedades físico-químicas dos herbicidas atrazina e simazina e alguns de seus metabólitos.

						
Composto	Código	Fórmula	R ₁	R ₂	M. molar (g/mol)	Sol. água (mg/L)
Atrazina	ATZ	C ₈ H ₁₈ ClN ₅	CH ₃ CH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-	215.7	33
Simazina	SIM	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	201.7	5
Dietilatrazina	DEA	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	H-	(CH ₃) ₂ CH-	187.6	3200
Deisopropilatrazina	DIA	C ₅ H ₈ ClN ₅	CH ₃ CH ₂ -	H-	173.6	670

Fonte: adaptado de Jiang e Adams (2006).

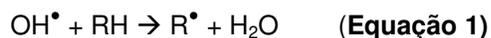
Figura 1. Estruturas moleculares e propriedades físico-químicas dos herbicidas atrazina e simazina.

3.4. Tratamento de resíduos de herbicidas triazínicos

Os herbicidas triazínicos, simazina e atrazina, por serem compostos persistentes e perigosos ao meio ambiente e à saúde humana, necessitam de tratamento que possa removê-los ou transformá-los em espécies químicas de menor impacto ambiental.

O tratamento de resíduos contendo herbicidas exige tecnologias avançadas, uma vez que apenas as metodologias convencionais de tratamento (coagulação, floculação, sedimentação e desinfecção) não são suficientes para a remoção desses compostos triazínicos (JIANG e ADAMS, 2006). Neste contexto, pesquisas têm sido realizadas com o intuito de buscar a alternativa mais adequada para o tratamento desses resíduos. Dentre as alternativas avançadas de tratamento, diversos autores têm recomendado os processos oxidativos para o tratamento de resíduos de herbicidas. De acordo com Miranda (2003), os processos de oxidação avançados vêm sendo utilizados em etapas de tratamento de despoluição do ambiente aquático, podendo levar à mineralização do poluente.

Os processos de oxidação liberam radicais livres altamente reativos, principalmente radicais hidroxilas, esses processos, quando combinados, possibilitam a mineralização do poluente orgânico, conforme Legrini *et al* (1993), os radicais hidroxilas são capazes de oxidar os compostos orgânicos por abstração do hidrogênio, como exemplificado na equação 1, essa reação gera radicais orgânicos que com a adição de oxigênio molecular geram radicais peroxilas, os intermediários formados na equação 2 são responsáveis por iniciar reações de degradação oxidativa, transformando a matéria em dióxido de carbono, água e sal inorgânico.

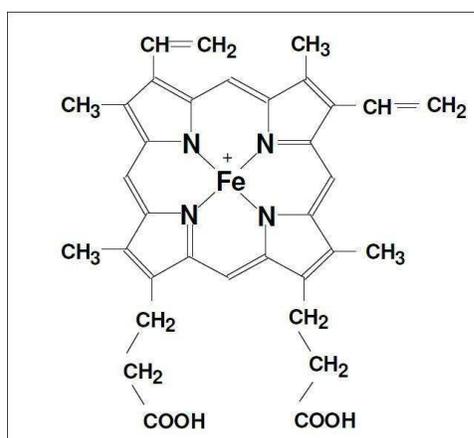


Uma variedade de processos oxidativos como sistemas de Fenton (BALCI *et al*, 2009), oxidação por O₃/UV (CHU *et al*, 2006) e oxido de ferro/carvão ativado (CASTRO *et al*, 2009), tem sido investigados para a degradação de herbicidas triazínicos com resultados positivos, com remoção do herbicida variando de 42 a 94% com as metodologias adotadas. Visões consideráveis

têm sido obtidas na degradação oxidativa de herbicidas da classe das triazinas, particularmente na presença de catalisadores, como as metaloporfirinas.

3.4.1. Ação biomimética de compostos metaloporfirínicos

As enzimas da família do citocromo P450 são naturalmente utilizadas pelos organismos vivos para catalisar oxidações seletiva de substratos orgânicos durante a evolução da vida. Essas enzimas possuem o potencial de ativar o oxigênio molecular por complexação no centro metálico (sítio ativo), ferro(III)-protoporfirina IX (Figura 2), que essas enzimas contém, propiciando a catálise e seletividade aos processos de oxidação dos substratos orgânicos, uma vez que o oxigênio molecular naturalmente reage de forma lenta e com baixa seletividade com a maioria dos substratos orgânicos. O citocromo P450 possui, portanto, papel fundamental no metabolismo de drogas e xenobióticos como os herbicidas triazínicos (MANSUY, 2007).



Fonte: Vinhado (2005)

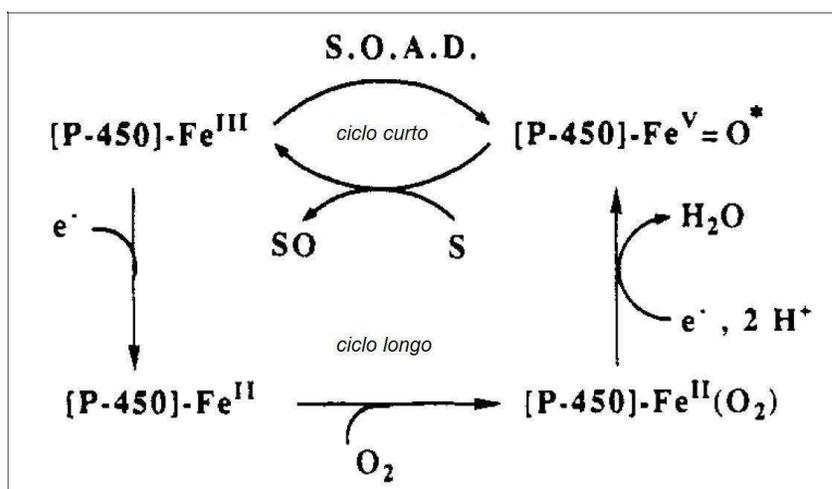
Figura 2. ferro(III)-protoporfirina IX.

A ferro(III)-protoporfirina IX é reduzida à ferro(II) para a complexação do oxigênio molecular no sítio ativo. A adição de elétron e dois íons H^+ promovem a monooxigenação do oxigênio molecular coordenado ao ferro(II), em seguida o átomo de oxigênio coordenado ao ferro(II) é transferido ao substrato orgânico alterando a estrutura molecular e produzindo os

metabólitos. O ciclo catalítico do citocromo P450 esta esquematizado na Figura 3 (MEUNIER, 1992; GROVES *et al*, 1979).

As porfirinas metálicas foram sintetizadas com o objetivo de mimetizar a função metabólica do citocromo P450. O macrociclo da porfirina, após a metalação, funciona como o centro metálico ferro(III)-protoporfirina IX do citocromo P450. As metaloporfirinas têm o potencial de catalisar a transferência seletiva do átomo de oxigênio ao substrato orgânico (MEUNIER, 1992; MANSUY, 2007; GROVES *et al*, 1979).

O ciclo catalítico é abreviado quando um oxidante é adicionado á reação. O composto oxidante doa um átomo de oxigênio para coordenar-se à metaloporfirina, sem a necessidade de oxigênio molecular, elétrons ou íons H^+ , o átomo de oxigênio é transferido ao substrato orgânico. Na Figura 3 é apresentada a abreviação do ciclo catalítico do citocromo P450, também desempenhado pelas metaloporfirinas (MEUNIER, 1992).



S.O.A.D.: Doador de átomos de oxigênio
S: substrato orgânico

Fonte: adaptado de Meunier (1992).

Figura 3. Ciclo catalítico das metaloporfirinas e citocromo P450.

3.4.2. Aplicação de catalisadores metaloporfirínicos no tratamento de resíduos contendo herbicidas triazínicos

Em pesquisas realizadas por Héquet *et al* (2000), foi investigada a degradação da atrazina por ação catalítica de complexos metálicos. As metaloporfirinas forneceram resultados interessantes em termos de performances de degradação. Foi observado que a meia-vida da atrazina, em meio catalisado por metaloporfirinas, é de aproximadamente 640 min. (aproximadamente 10 horas), já, sob as mesmas condições de reação, porém sem catalisador, a meia-vida aumenta para 2900 min. (aproximadamente 2 dias), essa diferença do tempo de meia-vida dos herbicidas demonstrou que há uma ação catalítica da metaloporfirina.

O trabalho realizado por Gotardo *et al* (2006) demonstrou a habilidade das metaloporfirinas em mimetizar a ação do citocromo P450 na oxidação de atrazina em diferentes sistemas de reação, o sistema com metaloporfirina de manganês, solvente acetonitrila e o oxidante iodosilbenzeno propiciou uma eficiência de 32% de degradação da atrazina, em 24 horas de reação. Pela análise dos produtos da reação, foram detectados os metabólitos DEA (dietilatraxina) e DIA (deisopropilatraxina), os principais metabólitos obtidos no metabolismo da atrazina pelo citocromo P450, o que confirma a capacidade de biomimetização dessas enzimas pela metaloporfirina.

As metaloporfirinas têm a capacidade de mimetizar o citocromo P450 na transformação da atrazina não só em reação com agente doador de oxigênio, como também em reações com agentes doadores de elétrons.

Nelkenbaum *et al* (2009), examinaram a transformação catalítica da atrazina por redução usando metaloporfirinas de cobalto e níquel, e compararam a eficiência dessas metaloporfirinas e diferentes agentes redutores, chegando a resultados de degradação da atrazina após 3 horas de reação, com concentração decrescendo de 28 mg/L à menor que 2 mg/L com o sistema porfirina TP(OH)P-Co e redutor citrato de titânio(III). Foi observado que a ausência do catalisador ou doador de elétrons impede que a reação ocorra, confirmando, portanto, que para a transformação do herbicida é necessária ação combinada desses dois compostos.

Rebelo *et al* (2009) realizaram um detalhado estudo de degradação de herbicidas triazínicos por oxidação com peróxido de hidrogênio na presença de metaloporfirinas. Condições distintas

de reação foram estudadas, o sistema Mn(TDCPP)Cl/acetado de amônio/acetoneitrila foi o mais eficiente para degradação de triazinas, com 83% de conversão do substrato após 15 horas de reação.

Os estudos realizados pelos citados e demais pesquisadores comprovam que as reações de degradação de herbicidas triazínicos catalisadas por complexos metaloporfirínicos ocasionam resultados efetivos, sejam reações de oxidação ou redução. Há inúmeras maneiras de se efetuar a combinação entre porfirina, metal, agente oxidante ou redutor, solvente e outros fatores, para a formação de sistemas de reação para a transformação dos herbicidas, o estudo aprofundado das possíveis combinações permite alcançar um sistema de reação otimizado com relação ao rendimento, tempo de reação e proporção molar dos reagentes.

Quanto aos produtos das reações de oxidação das triazinas, é importante ressaltar a necessidade de identificação dos subprodutos gerados, devido a possibilidade de formação de produtos de periculosidade igual ou superior à periculosidade dos herbicidas triazínicos.

3.5. Fundamentos da espectrometria UV-Vis

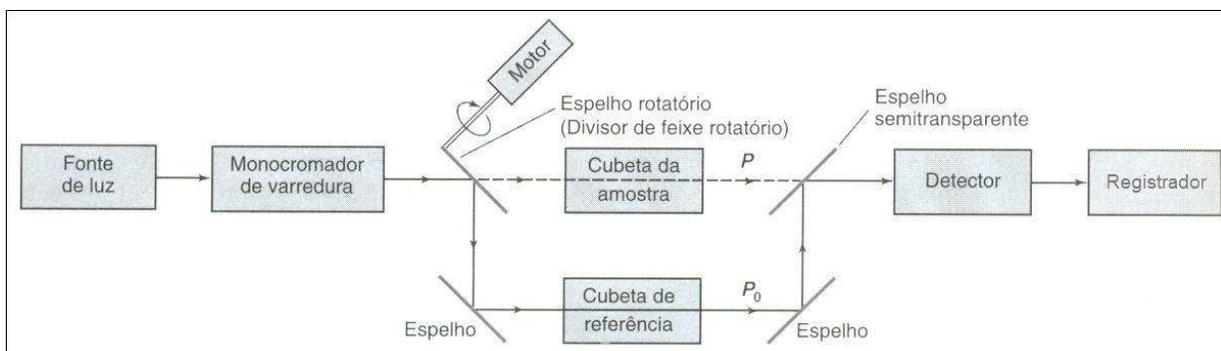
A espectrofotometria é uma técnica analítica que utiliza a luz para medir as concentrações químicas. Quando a luz é absorvida por uma amostra, a energia radiante do feixe de luz diminui. O espectro é a representação gráfica de energia radiante, ou espectro eletromagnético (HARRIS, 2001).

A espectrofotometria UV-Vis é uma técnica analítica bastante utilizada devido à robustez, baixo custo, se comparado a outras técnicas analíticas avançadas, simplicidade dos procedimentos, velocidade, precisão e exatidão e ampla aplicação (ROJAS e OJEDAS, 2009)

Num espectrofotômetro de feixe simples, as luzes ultravioleta e visível (UV-Vis), provenientes de fontes contínuas, passam por um monocromador (um prisma, uma rede de dispersão, ou um filtro) para selecionar um comprimento de onda (a luz de um único comprimento de onda é denominada “monocromática”, que significa “de uma cor”). A luz monocromática, com intensidade de radiação I_0 , atinge uma amostra contida em uma cubeta de comprimento conhecido b . A energia radiante do feixe que sai do outro lado da amostra é I ,

alguma quantidade de luz pode ser absorvida pela amostra de forma que $I \leq I_0$. A absorbância é diretamente proporcional à concentração de espécies absorventes de luz na amostra. A energia radiante da luz que emerge da amostra é medida por um detector de luz que produz sinais elétricos quando atingido por fótons e emite os sinais para serem registrados no computador (HARRIS, 2001; VOGEL, 2002).

Em um espectrofotômetro de feixe duplo (Figura 4), a luz passa alternadamente pelas cubetas da amostra e de referência, através do divisor de feixe rotatório, quando o divisor rotatório não está desviando o feixe, a luz passa pela amostra e o detector mede a energia radiante I . Quando o alternador desvia o feixe para a cubeta de referência, o detector mede I_0 . O feixe é desviado várias vezes por segundo e o conjunto de circuitos compara automaticamente I e I_0 para obter a absorbância (HARRIS, 2001).



Fonte: Harris (2001).

Figura 4. Diagrama esquemático de um espectrofotômetro UV-Vis de varredura de duplo feixe.

A espectrofotometria está fundamentada na lei de Beer-Lambert (Equação 3), base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético.

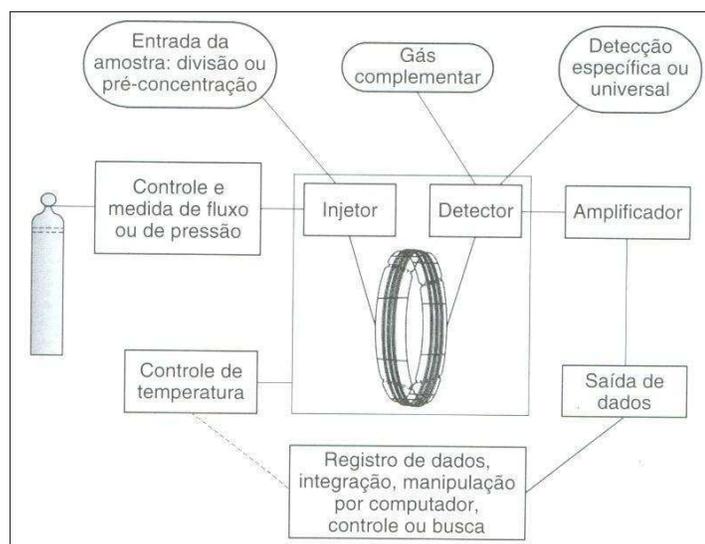
$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc \text{ (Equação 3)}$$

Onde A é absorbância, I_0 é intensidade da radiação que incide na amostra e I é intensidade de radiação que emerge da amostra, ϵ é absortividade molar característica da espécie absorvente que depende do comprimento de onda da radiação incidente, b é distância percorrida pelo feixe através da amostra e c é concentração da espécie adsorvente (HARRIS, 2001; VOGEL, 2002).

3.6. Fundamentos da cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica analítica que permite a separação, identificação e quantificação de espécies químicas de gases e substâncias volatilizáveis e termicamente estáveis através da distribuição dessas substâncias entre uma fase estacionária sólida ou líquida e uma fase móvel gasosa (COLLINS *et al*, 2006).

A amostra é injetada na coluna cromatográfica contendo a fase estacionária, a temperatura programada no injetor permite a vaporização das substâncias contidas na amostra, cujo arraste pela coluna é realizado pela fase móvel, uma corrente de gás que passa continuamente pela coluna. Essas substâncias, de acordo com suas propriedades, interagem com a fase estacionária, sendo separadas, saindo da coluna em tempos diferentes e passando pelo detector com geração de um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído (COLLINS *et al*, 2006).



Fonte: Vogel (2002).

Figura 5. Diagrama esquemático de funcionamento de um cromatógrafo gasoso.

O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, possibilitando a análise quantitativa (COLLINS *et al*, 2006).

A cromatografia gasosa tem um elevado poder de resolução e baixos limites de detecção, o que requer pequenas quantidades da amostra, e pode gerar resultados da ordem de picogramas a miligramas (COLLINS *et al*, 2006).

3.6.1. Desenvolvimento de métodos cromatográficos

A importância de validação de métodos analíticos desenvolvidos está refletida na necessidade de um controle de qualidade dos resultados obtidos, para que sejam evitadas ações desastrosas, como o descarte inadequado de um resíduo contendo herbicidas triazínicos que sofreu um processo de tratamento e, devido à possível ineficiência deste, ainda pode conter concentrações elevadas destes compostos perigosos.

Nesse contexto, a validação do método cromatográfico é uma etapa que requer atenção e no presente projeto será realizada a validação do método desenvolvido para análise cromatográfica dos resíduos contendo herbicidas triazínicos (atrazina e simazina).

Os parâmetros de desempenho analítico geralmente utilizados para validação de métodos de separação, como os métodos cromatográficos, são, de acordo com Ribani *et al* (2004) e Cassiano *et al* (2009), os seguintes:

- Seletividade: capacidade de avaliar a substância de interesse em amostras complexas com componentes que podem interferir a determinação.
- Linearidade e faixa de aplicação: capacidade de fornecer resultados proporcionais à concentração da substância de interesse dentro de uma faixa de aplicação, que compreende os valores máximos e mínimos da substância de interesse que atenda os requisitos de precisão e exatidão.
- Precisão: dispersão dos resultados de ensaios repetidos de uma amostra.
- Exatidão: grau de concordância os resultados de um ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Pode ser verificada pelo fator de recuperação (R) que é a proporção da quantidade do analito adicionada na amostra em concentração conhecida (fortificação).

- Limite de detecção: é a menor concentração da substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada.
- Limite de quantificação: é a menor concentração da substância que pode ser medida por um procedimento experimental.
- Robustez: mede a sensibilidade do método frente a pequenas modificações (INMETRO, 2007).

Os procedimentos de validação de métodos analíticos são fundamentados em atender as diretrizes da ISO 17025/2005 e da EURACHEM/CITAC (2003), as quais estabelecem requisitos gerenciais e técnicos para implementação de sistemas de gestão de qualidade em laboratórios de análises.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Perfil da área de estudo: Faculdade de Tecnologia – FT/UNICAMP

Em 1974 foi iniciado o oferecimento de cursos de tecnologia pela Unicamp com a criação do curso de Tecnologia Sanitária, ministrado nas instalações da antiga Faculdade de Engenharia Civil – FEC, no campus I da Unicamp de Limeira. Em seguida foram criados os demais cursos do Centro Superior de Educação Tecnológica – CESET. Em 2009 houve a transformação do CESET em unidade de ensino e pesquisa, passando-se a chamar Faculdade de Tecnologia – FT.

É importante ressaltar que, desde a época em que o campus abrigava a Faculdade de Engenharia Civil, já havia um potencial gerador de resíduos de laboratórios, uma vez que eram realizados ensaios laboratoriais com uso de reagentes químicos perigosos. A Faculdade de Tecnologia – FT atende aproximadamente 1580 alunos distribuídos em quatro cursos de Graduação (1500 alunos) e no programa de Pós-Graduação (80 alunos). É importante enfatizar que o curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental, apresenta maior ênfase em atividades laboratoriais e possui, portanto, maior potencial gerador.

A FT possui um total de 68 professores (37 doutores, 13 mestres e 18 especialistas), sendo 23 professores da área ambiental, possui ainda 35 funcionários e é composta por 8 laboratórios listados a seguir, geradores de resíduos químicos com atividades de ensino, pesquisa e extensão:

- Laboratório de Materiais de Construção Civil
- Laboratório de Solos e Pavimentações
- Laboratório Físico-Químico
- Laboratório de Cromatografia
- Laboratório de Fotônica Aplicada (LaFA)
- Laboratório de Telecomunicações
- Laboratório de Ecotoxicologia e Limnologia Aquática (LEAL) (inclui o laboratório de microbiologia e de poluentes atmosféricos)
- Laboratório de Tratamento de Efluentes.

4.1.1. Comissão de Gestão de Resíduos Químicos

Em 2003, o Grupo Gestor de Resíduos da UNICAMP solicitou a nomeação de facilitadores da atual FT, antigo CESET, tendo sido nomeada a Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros como facilitadora titular. Em 2005, foi solicitada pelo Grupo Gestor da UNICAMP a organização de planilhas com o levantamento do passivo ambiental (incinerável e não-incinerável). Foram efetuadas as etapas de segregação, identificação e quantificação dos resíduos existentes, ocorrendo a retirada dos resíduos incineráveis pela Célula Operacional em 2006.

O Grupo Gestor de Resíduos da FT submeteu o projeto “Desenvolvimento e Implantação de um Plano de Gestão para os Resíduos Químicos de Universidade: Laboratórios de Ensino, Pesquisa e Extensão do CESET-UNICAMP”, com coordenação da Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros ao Programa de Gestão Ambiental da UNICAMP e foi premiado com certificado de Menção ao Incentivo ao Trabalho. Naquela época este Grupo já havia realizado o projeto da área de Abrigo de Resíduos pelo Arquiteto e Prof. Jayme Cheque Jr, baseado no Abrigo de Resíduos da Faculdade de Engenharia de Alimento (FEA), tendo sido disponibilizadas gentilmente todas as informações pela Facilitadora Ana Lourdes N. Gândara (FEA).

A construção do Abrigo foi realizada em etapas (Figura 6), tendo sido finalizada e está atualmente em operação.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 6. Etapas da construção do Abrigo de Resíduos da FT

A partir de 2008, teve início na FT o desenvolvimento de pesquisas, além do presente projeto de Mestrado, abordando o tema “Resíduos Químicos da FT”, todos sob orientação da Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros:

- Projeto de Iniciação Científica: Plano de Gestão de Resíduos Químicos de Universidade – Laboratório de Ensino e Pesquisa do CESET-UNICAMP. Desenvolvido pela aluna Sabrina Rodriguez da Cruz.

- Projeto de Iniciação Científica: Implantação do Plano de Gestão de Resíduos Químicos de Universidade nos Laboratórios de Ensino e Pesquisa da FT-UNICAMP (PIBIC-CNPq): Possíveis Tecnologias de Tratamento. Desenvolvido pela aluna da graduação Glaucia Bertochi.

- Projetos de Iniciação Científica Júnior (PIC-Jr. CNPq) foram propostos pela Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros e aprovados nos anos de 2007-2008 e 2009-2010 para serem desenvolvidos por alunos do ensino médio das escolas públicas localizadas no município de Limeira, focando contribuições na implantação do Plano de Gestão de Resíduos da FT.

O desenvolvimento de tais projetos propiciou a quantificação e qualificação dos resíduos gerados por parte dos laboratórios da FT através de levantamentos periódicos, implantação de metodologias de tratamento de resíduos contendo dicromato de potássio, neutralização de resíduos da análise de flúor e precipitação química de resíduos de análises de DQO (contendo os metais: mercúrio, prata, cromo e ferro).

Em 2010, houve a organização dos resíduos incineráveis para retirada pela célula operacional da UNICAMP e inauguração do Abrigo de resíduos, com a transferência dos passivos que até o momento ficavam armazenados em área isolada dentro do laboratório. Houve, também, o oferecimento de curso de capacitação destinado aos funcionários e representantes dos laboratórios com o tema: “Gerenciamento de Resíduos Químicos Gerados em Laboratórios da Faculdade de Tecnologia – FT/UNICAMP”, ministrado pela Dra. Regina Clélia da Costa Mesquita Micaroni, pela Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros (responsável pela coordenação deste curso) e pela mestrandia Flávia Ferreira de Souza dos Santos.

4.2. Gestão dos resíduos químicos dos laboratórios da FT

Como atividade inicial da gestão de resíduos químicos foi necessário conhecer todas as fontes geradoras da FT-UNICAMP para o levantamento de dados que permitissem a quantificação e qualificação de todos os resíduos gerados, bem como o conhecimento do nível de informação dos usuários dos laboratórios quanto à gestão dos resíduos químicos, sua existência, sua importância e suas dificuldades.

Foram realizadas, portanto, visitas aos laboratórios da unidade para obtenção de informações com os responsáveis pelos laboratórios e identificação dos resíduos gerados, utilizando como ferramenta para esta etapa o material disponibilizado pelo Grupo Gestor de Resíduos da UNICAMP, contendo planilhas para os inventários dos resíduos passivos e ativos e rótulos para identificação dos resíduos gerados (Figura 7).

RESÍDUO QUÍMICO			
<i>Substitua esta frase com o nome da sua Unidade por extenso</i>			
Departamento:		Data ou período	
Laboratório:			
Responsável pelas informações:			
Resíduo gerado na análise de:		pH =	
PREENCHIMENTO OBRIGATÓRIO			
O RESÍDUO CONTEM (preencha SIM OU NÃO para cada item)			
HALOGENADOS		PRESEÇA DE ENXOFRE OU SUBSTÂNCIAS SULFURADAS	
ACETONITRILA		GERADOR DE CIANETOS	
METAIS PESADOS		AMINAS	
COMPOSTOS (Inclusive água)		PORCENTAGEM NO RESÍDUO	
ATENÇÃO: Utilize apenas 75% do volume do frasco			

Fonte: Grupo Gestor de Resíduos da UNICAMP

Figura 7. Rótulos para identificação dos resíduos.

As planilhas disponibilizadas pelo Grupo Gestor da UNICAMP para o levantamento do inventário possuem espaços para o preenchimento do tipo de resíduo, quantidade, principais contaminantes e condições da embalagem que o contem, divididos em clorados ou halogenados, acetonitrila, demais solventes, pesticidas ou herbicidas, medicamentos, sólidos perigosos, óleos especiais, ácidos e bases, radioativos e desconhecidos (Figura 8).

IDENTIFICAÇÃO DA UNIDADE												
Unidade/Centro				Ponto Gerador:				Ramal:				
FACULDADE DE TECNOLOGIA				LABORATÓRIO DE CROMATOGR								
Responsável pelas informações:				Assinatura:				Data:		e-mail:		
								19/01/2010				
ITEM	QUALQUER RESÍDUO QUE INCLUA:		PRINCIPAL CONTAMINANTE	RESPOSTA OBRIGATORIA INDICAR PRESEÇA DE : SIM OU NÃO							TIPO E CONDIÇÃO EMBALAGEM	
	SOLVENTES CLORADOS OU HALOGENADOS	VOLUME (L)		CLORETOS	BROMETOS	METAIS PESADOS	CIANETOS	PCB	RADIOATIVOS	INFECTADO	TIPO metal (M) plástico (P) vidro (V)	CONDIÇÃO Boa (B) Ruim (R)
1	DICLOROMETANO	3,0	CLORO	N	N	N	N	N	N	N	V	B
2	DICLOROMETANO E ACETONA	0,1	ACETONA	N	N	N	N	N	N	N	V	B
3	CLOROFÓRMIO E ÉTER ETÍLICO	0,4	CLOROFÓRMIO, ÉTER E	N	N	N	N	N	N	N	V	B
4	TRIALOMETANOS E ÉTER ETÍLICO	0,9	THM, ÉTER ETÍLICO	N	N	N	N	N	N	N	V	B
5	CLOROFÓRMIO	0,8	CLOROFÓRMIO	N	N	N	N	N	N	N	V	B
6	METANOL E TRIHALOMETANO	0,1	THM, METANOL	N	N	N	N	N	N	N	V	B
Observações:												
TOTAL (litros)		5,2										

Fonte: Grupo Gestor de Resíduos da UNICAMP

Figura 8. Planilha de resíduos para inventário de passivos e ativos.

No processo de implantação do Plano de Gestão de Resíduos da FT foi realizado o levantamento bimestral dos resíduos dos oito laboratórios da unidade, visando o monitoramento da geração do resíduo ativo quanto o tipo e quantidade e facilitando as ações de minimização.

4.3. Minimização da geração de resíduos em experimentos didáticos

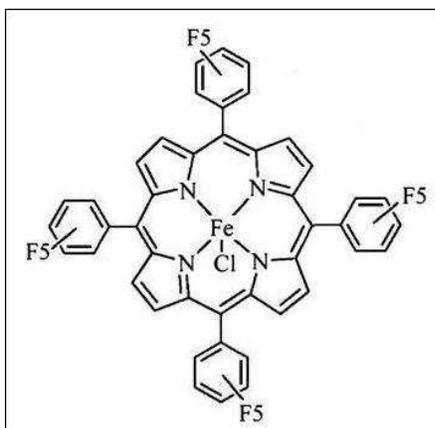
Visando a minimização dos resíduos gerados em experimentos didáticos, foi realizada uma análise crítica das atividades desenvolvidas no Laboratório de Análises Físico-Químicas, laboratório de maior potencial gerador, para avaliar a viabilidade de alteração das metodologias.

Foram analisados os experimentos das três disciplinas com atividades práticas no Laboratório de Análises Físico-Químicas: ST108 – Química Aplicada, ST305 – Química Sanitária e Laboratório de Saneamento I e ST405 – Química Sanitária e Laboratório de Saneamento II. E, utilizando como referência as apostilas das disciplinas, foi realizado um diagnóstico quantitativo e qualitativo dos resíduos gerados.

4.4. Tratamento de resíduos triazínicos por oxidação com catalisadores metaloporfirínicos

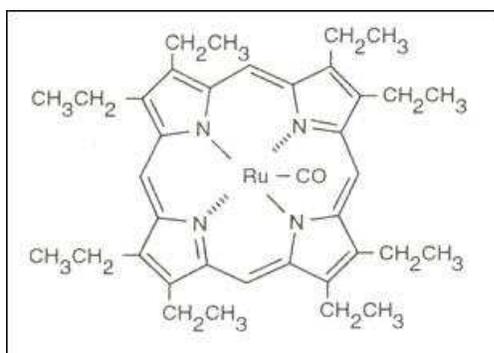
4.4.1. Reagentes

- **Substratos orgânicos:**
 - Herbicida Atrazina *AccuStandard*
 - Herbicida Simazina *AccuStandard*
- **Catalisadores metaloporfirínicos de 2ª geração:**
 - Porfirina de Ferro: ferro tetrakis(pentafluorofenil)porfirina – Fe(FTTPCl): 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfirina de cloreto de ferro(III) *Fluka-Chemika* (Figura 9)
 - Porfirina de Rutênio: rutêniooctaetilporfirina – Ru(OCTTPP): 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina de rutênio(II)carbonil *Aldrich chem. co.* (Figura 10)
- **Solventes orgânicos:**
 - Acetonitrila P.A. *Tedia*
 - Acetato de Etila P.A. *Synth*
 - Ciclohexano P.A. *Synth*
- **Oxidante:**
 - Peróxido de Hidrogênio 30% da *Synth e Merck*.



Fonte: Adaptado de Rebelo (2009)

Figura 9. Estrutura molecular da porfirina de Ferro(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)-21H,23H-porfirina de cloreto de ferro(III))



Fonte: ALDRICH (1996-1997)

Figura 10. Estrutura molecular da porfirina de Rutênio (2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina de rutênio(II)carbonil)

Para o sistema de reação catalítico é importante atentar-se à escolha do metal, da porfirina ligante e o agente oxidante.

Conforme Mansuy (2007), as porfirinas de 2ª geração são mais resistentes que as de 1ª geração e menos competitivas com o substrato orgânico. Os metais ferro e rutênio estão sendo usados por serem melhores catalisadores de reação de oxidação se comparados a outros metais de transição. Quanto ao doador de elétrons, resultados satisfatórios são obtidos com compostos que envolvem uma ligação O-O não simétrica, cuja clivagem heterolítica é favorecida, esse fato é mais complexo se usado H₂O₂, pois a metaloporfirina não só conduz à clivagem heterolítica da ligação O-O como também conduz à clivagem homolítica dessa ligação com formação dos radicais OH.

4.4.2. Equipamentos

- Balanças analíticas *Sartorius BL210S* e *Shimadzu AW220*.
- Micro-reator com frasco de vidro com capacidade de 3 mL, com tampa contendo um septo, sob agitação magnética, em temperatura ambiente, mantida com imersão em água, tampado com frasco preto para proteger de luz (Figura 11).
- Espectrofotômetro UV-VIS *GBC Cintra 6* com comprimento de onda de varredura variando de 190 a 600 nm (Figura 12).
- Cromatógrafo a gás *CG-TRACE Thermo Finnigan* equipado com detector de captura de elétrons (ECD) e detector de ionização por chama (FID, com coluna capilar *OV-5* (com fase 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano) (com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura da fase estacionária de 0,25 μm) (Figura13).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 11. Micro-reator de oxidação dos herbicidas triazínicos



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 12. Espectrofotômetro UV-Vis GBC



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 13. Cromatógrafo a gás CG-TRACE

4.4.3. Procedimentos

As reações de oxidação com os herbicidas foram realizadas em três etapas.

1ª Etapa:

Os herbicidas atrazina e simazina foram pesados e dissolvidos em acetato de etila + ciclohexano (1:1), assim, foi preparada uma solução estoque de 100 µg/mL. A partir da solução

estoque foram preparadas soluções de 25 µg/mL dos herbicidas simazina e atrazina em mistura e separados.

As metaloporfirinas de ferro e rutênio foram pesadas e dissolvidas em acetonitrila, preparando-se uma solução de 100 µg/µL.

Uma alíquota de 1 mL de peróxido de hidrogênio 30% foi dissolvida diluída em 10 mL de acetonitrila, formando uma solução (1:10).

Foram adicionados ao micro-reator 3 mL da solução de 25 µg/mL do substrato (equivalente à 0,37 µmol para a simazina e 0,35 µmol para a atrazina), 100 µL da metaloporfirina (equivalente à 1,51 µmol para a rutênio porfirina e 0,94 µmol para a ferro porfirina), e, progressivamente a cada 10 minutos de reação, 100 µL de H₂O₂. A Tabela 1 apresenta as condições de reações.

Tabela 1. Condições da 1ª etapa de reações.

	Composto	Volume	Concentração	Solvente
Substrato	Atrazina; Simazina; Atrazina+Simazina	3 mL	25 mg/L	Acetato de etila + Ciclohexano (1:1)
Oxidante	H ₂ O ₂ 30%	300, 400,800 µL	1:10	Acetonitrila
Catalisador	Fe Porfirina e Ru Porfirina	100 µL	0,9 – 1,5 µmol	Acetonitrila

2ª Etapa:

Preparou-se a solução estoque de 100 µg/mL dos herbicidas atrazina e simazina pesando-os e dissolvendo em acetonitrila. A partir da solução estoques foram preparadas soluções de 25 µg/mL dos herbicidas simazina e atrazina em mistura e separados.

As metaloporfirinas de ferro e rutênio e a solução do oxidante foram preparadas pelos mesmos procedimentos da 1ª Etapa das reações.

Foram adicionados ao micro-reator 3 mL da solução de 25 µg/mL do substrato (equivalente à 0,37 µmol para a simazina e 0,35 µmol para a atrazina), 100 µL da metaloporfirina (equivalente à 1,51 µmol para a rutênio porfirina e 0,94 µmol para a ferro porfirina), e 100 µL de H₂O₂ progressivamente, a cada 20 minutos de reação. As reações foram repetidas com adição de uma única dose de 500 µL de H₂O₂ para avaliar quanto a adição do oxidante estaria influenciando na diluição do herbicida e se essa influência estaria prejudicando avaliar quanto do substrato realmente foi degradado. A Tabela 2 apresenta as condições de reações.

Tabela 2. Condições da 2ª etapa de reações.

Composto	Volume	Concentração	Solvente	
Substrato	Atrazina; Simazina; Atrazina+Simazina	3 mL	25 mg/L	Acetonitrila
Oxidante	H ₂ O ₂ 30%	400,500,600 µL	1:10	Acetonitrila
Catalisador	Fe Porfirina e Ru Porfirina	100 µL	0,9 – 1,5 µmol	Acetonitrila

3ª Etapa:

Para o preparo das soluções do substrato, oxidante e catalisadores foram utilizados os mesmos procedimentos da 2ª Etapa de reações.

Foram adicionados ao micro-reator 3 mL da solução de 25 µg/mL do substrato (equivalente à 0,37 µmol para a simazina e 0,35 µmol para a atrazina), 100 µL da metaloporfirina (equivalente à 1,51 µmol para a rutêniooporfirina e 0,94 µmol para a ferrooporfirina), e 600, 300, 100 ou 50 µL de H₂O₂. A Tabela 3 apresenta as condições de reações.

Tabela 3. Condições da 3ª etapa de reações.

Composto	Volume	Concentração	Solvente	
Substrato	Atrazina; Simazina; Atrazina+Simazina	3 mL	25 mg/L	Acetonitrila
Oxidante	H ₂ O ₂ 30%	50,100,300,600 µL	1:10	Acetonitrila
Catalisador	Fe Porfirina e Ru Porfirina	100 µL	0,9 – 1,5 µmol	Acetonitrila

O comportamento das metaloporfirinas no decorrer das reações nas três etapas foi monitorado via espectrofotometria UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro UV-VIS GBC com comprimento de onda de varredura variando de 190 a 600 nm.

Os produtos da reação foram monitorados via cromatografia gasosa utilizando o cromatógrafo a gás CG-TRACE. Nas 1ª e 2ª Etapas de reações foi utilizado o detector FID e as rampas apresentadas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Na 3ª Etapa de reações foi utilizado o detector ECD e a rampa da Tabela 5.

Tabela 4. Rampa utilizada na 1ª Etapa de reações com o detector FID.

Rampa	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial		90	1,0
Rampa 1	25	190	6,0
Rampa 2	25	250	1,0

Tabela 5. Rampa utilizada na 2ª e 3ª Etapa de reações com o detector FID e ECD.

Rampa	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial		90	0,5
Rampa 1	25	160	0,5
Rampa 2	3	180	0,5
Rampa 3	5	200	1,0

4.4.4. Validação do método cromatográfico para análise de herbicidas triazínicos

Dentre os diversos parâmetros que podem ser utilizados para a validação de métodos cromatográficos, foi viável adotar para o presente projeto os seguintes parâmetros:

Linearidade (curva de calibração): ao longo das análises cromatográficas foram preparadas curvas de calibração utilizando três seqüências de concentrações dos analitos atrazina e da simazina apresentadas na Tabela 6:

Tabela 6. Seqüências de concentrações de analitos utilizadas para a elaboração das curvas de calibração.

	Concentrações em µg/mL					
Seqüência 1	5	10	15	20	25	---
Seqüência 2	5	10	20	25	40	50
Seqüência 3	1	5	10	25	30	---

O método de padronização utilizado para a construção da curva de calibração foi a padronização externa. O uso do padrão interno, apesar de conferir maior exatidão para a análise quantitativa, não foi empregado para esta metodologia devido a dificuldade de se encontrar um padrão com estrutura e reatividade similares aos analitos e que não ocasionasse interferência na análise.

Precisão: foi avaliada pelo cálculo do desvio padrão absoluto e relativo dos resultados dos ensaios repetidos. O desvio padrão absoluto foi calculado pela Equação 4;

$$s = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \text{ (Equação 4)}$$

E o desvio padrão relativo pela Equação 5.

$$DPR\% = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \text{ (Equação 5)}$$

Em que x_i é o valor individual de uma determinação, \bar{x} é a média aritmética das determinações e n é o número de determinações.

Limite de detecção (LD): foi avaliado através do uso da Equação 6.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \text{ (Equação 6)}$$

Em que s é o desvio padrão e S é coeficiente angular da curva analítica.

Limite de quantificação (LQ): foi avaliado através do uso da Equação 7.

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \text{ (Equação 7)}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Diagnóstico de geração de resíduos específico de cada laboratório da FT

As visitas iniciais aos laboratórios da Faculdade de Tecnologia permitiram averiguar o conhecimento dos seus usuários quanto a necessidade e importância de implantação de um Programa de Gestão de Resíduos de Laboratórios da FT, assim como permitiu diagnosticar a situação inicial dos resíduos em cada laboratório da unidade.

As visitas finais permitiram verificar a frequência da geração de resíduos em termos de quantidade e qualidade e possibilitaram avaliar como a divulgação do Plano de Gestão e o oferecimento do Curso de Capacitação Sobre Resíduos foram recebidos e aceitos pela comunidade acadêmica usuária dos laboratórios e quão efetivos eles foram para a sensibilização da comunidade quanto a necessidade de gerenciamento dos resíduos gerados.

5.1.1. Laboratório de Materiais de Construção Civil

Responsável Profa. Dra. Luisa Andreia Gachet Barbosa – Funcionário Antônio C. Reginaldo e Reginaldo Ferreira:

São gerados nos ensaios didáticos resíduos contendo pequenas concentrações consideradas não perigosas de hidróxido de sódio e ácido tânico, aproximadamente 25 mL por mês. Esses resíduos, após diluídos em grande quantidade de água de lavagem de areia devido o procedimento do ensaio, são descartados diretamente na rede de esgotamento sanitário. Foi observada certa preocupação com o resíduo de querosene utilizado, o qual, ao invés de ser descartado, passa por filtração para posterior reuso, refletindo, portanto, em uma prática de minimização de resíduo.

Após o oferecimento do curso de capacitação ficou evidente a preocupação dos funcionários do laboratório em relação aos resíduos de ácido tânico e hidróxido de sódio que até

são descartados na pia. Os funcionários procuraram o grupo gestor de resíduos da FT com o fim de esclarecimentos quanto à melhor forma de armazenar, tratar e descartar esses resíduos.

Tabela 7. Resíduos gerados no Laboratório de Materiais de Construção Civil, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Ácidos/Bases	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025

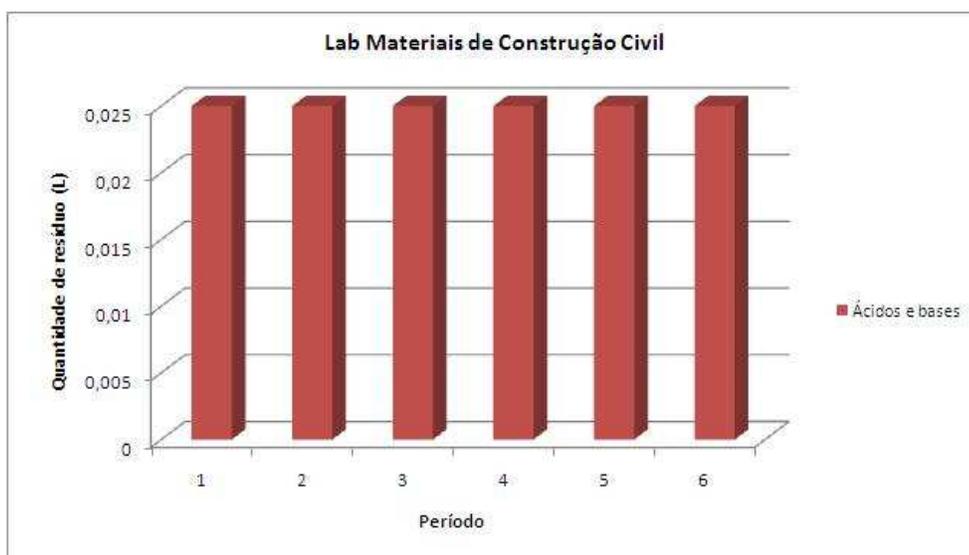


Figura 14. Resíduos gerados no Laboratório de Materiais de Construção Civil, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

5.1.2. Laboratório de Solos e Pavimentações

Responsável Profa. Dra. Luisa Andreia Gachet Barbosa – Funcionário Ivonei Teixeira e Emerson Verzegnassi:

Parte dos resíduos gerados são constituídos de solventes organoalogenados, como tetracloreto de carbono e percloroetileno, são identificados e armazenados, com geração anual de aproximadamente 1 L. Os responsáveis pelo laboratório estão cientes da possibilidade de recuperação dos resíduos de solventes orgânicos por destilação para posterior reuso, porém este procedimento não é empregado devido à falta de um destilador.

Nesse laboratório foi encontrada uma caixa contendo 13 frascos de resíduos dos quais metade estavam identificados como tetracloreto de carbono e percloroetileno e a outra metade estava com a identificação danificada, impedindo a leitura. Esses resíduos são provenientes da época em que no campus ainda funcionava a Faculdade de Engenharia Civil, por volta de 1980, e estavam lá armazenados desde então, fato que fortalece a necessidade de implantação de um plano de gestão que abranja todos os laboratórios da unidade e não apenas os laboratórios do departamento ambiental. A Tabela 8 e o gráfico da Figura 15 apresentam a quantidade de resíduo gerada pelo laboratório de solos e pavimentações.

Tabela 8. Resíduos gerados no Laboratório de Solos e Pavimentações, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Organoalogenados	15	15	15	4	4	4
Aquosos não-metálicos	2,01	2,01	2,01	0	0	0
Desconhecidos	13	13	13	9	9	9

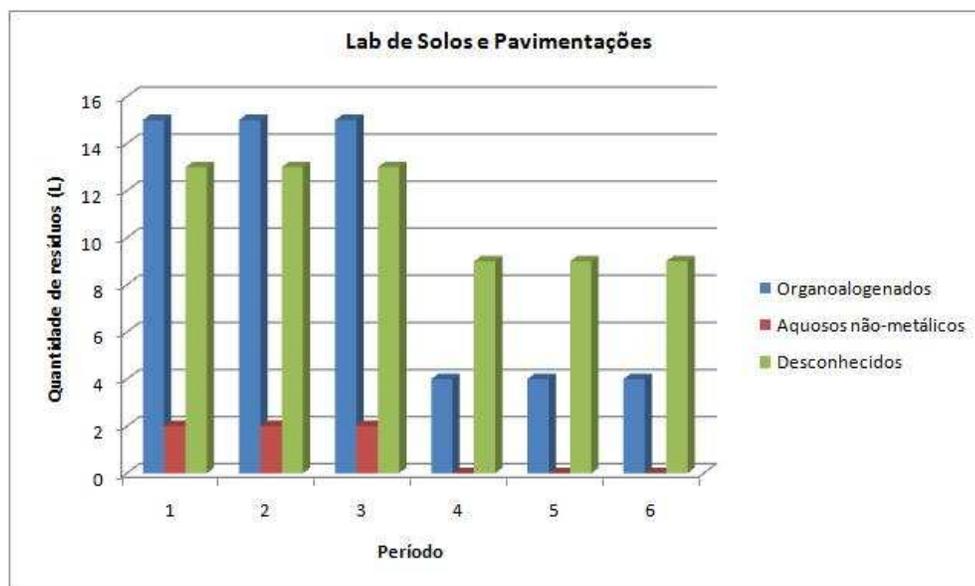


Figura 15. Resíduos gerados no Laboratório de Solos e Pavimentações, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

A redução da quantidade de resíduo observada após o mês de fevereiro ocorreu devido a transferência de alguns resíduos para o abrigo pelos membros do grupo gestor da FT, para posterior tratamento por incineração.

Os funcionários desse laboratório, após a participação no curso de capacitação em gerenciamento de resíduos, também aumentaram seu interesse em gerir adequadamente os resíduos químicos gerados, e solicitaram auxílio do grupo gestor de resíduos da FT para que os resíduos de percloroetileno fossem transferidos para o abrigo de resíduos. Os funcionários foram auxiliados quanto às normas para a transferência de resíduos ao abrigo.

5.1.3. Laboratório de Telecomunicações

Responsável Prof. Dr. Leonardo Lorenzo Bravo Roger – Funcionário Rodrigo L. Ximenes:

O único composto químico utilizado continuamente é o percloroeto de ferro, utilizado para corrosão de placas de cobre na concentração aproximada de 3×10^4 mg/L, sendo o valor máximo permitido pela legislação de 15 mg/L (CONAMA nº 357/05). Esse composto é reutilizado e armazenado em garrafa PET, não havendo, portanto, necessidade de descarte até que o produto químico mantenha as características necessárias para o fim atribuído. A Tabela 9 e o gráfico da Figura 16 apresentam a quantidade de resíduo gerada pelo Laboratório de Telecomunicações.

Tabela 9. Resíduos gerados no Laboratório de Telecomunicações, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Aquosos metálicos	2	2	2	2	2	5

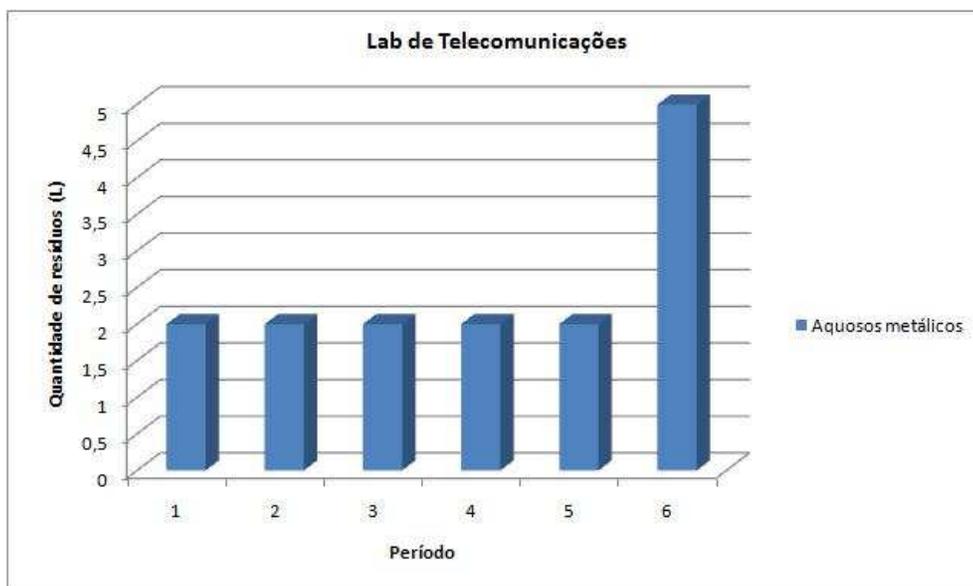


Figura 16. Resíduos gerados no Laboratório de Telecomunicações, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

O perclorato de ferro, após perder sua característica de corrosividade foi mantido armazenado em garrafas PET. Após o acúmulo de 5 litros do resíduo, os funcionários do laboratório solicitaram orientação do grupo gestor de resíduos da FT sobre como proceder para a destinação final mais adequada desse resíduo.

Os funcionários foram orientados para o acondicionamento correto do resíduo. Após a verificação do comprimento das normas de transferência de resíduos, tipo e volume do recipiente de acondicionamento, pH, rotulagem e registro na planilha, os resíduos serão encaminhados ao abrigo externo.

5.1.4. Laboratório de Fotônica Aplicada (LaFA)

Responsável Prof. Dr. Cristiano de Mello Galleg – Alunos Samuel R. dos Santos e Thiago A. de Moraes:

São gerados resíduos de dicromato de potássio, contendo cromo (VI) a uma concentração aproximada de 20 mg/L, 40 vezes a mais que o valor permitido pela legislação, e formaldeído, estes estão acondicionados em recipientes adequados. Anteriormente à visita os recipientes eram

identificados, porém não continham rotulação adequada. Os usuários do laboratório foram orientados quanto ao programa de gestão e a necessidade de identificação mais detalhada dos resíduos e os frascos foram posteriormente rotulados. A Tabela 10 e o gráfico da Figura 17 apresentam a quantidade de resíduo gerada pelo Laboratório de Fotônica Aplicada.

Tabela 10. Resíduos gerados no Laboratório de Fotônica Aplicada, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Hidrocarboneto	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0
Aquosos metálicos	1,7	1,7	1,7	1,7	1,9	7,5

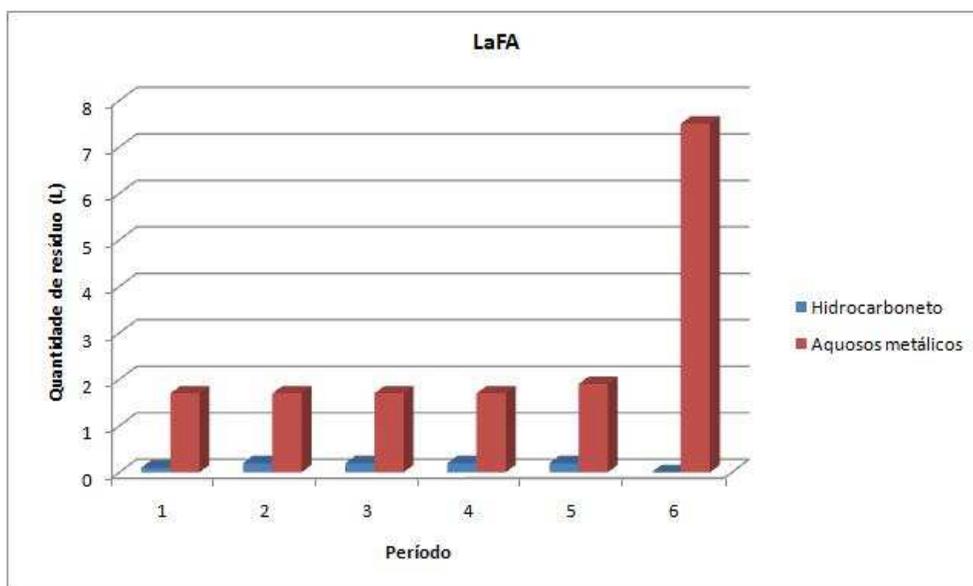


Figura 17. Resíduos gerados no Laboratório de Fotônica Aplicada, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

A quantidade de resíduos gerados por período manteve-se praticamente a mesma. A partir de Maio de 2010 foram iniciadas pesquisas envolvendo efluente galvânico, o que faz aumentar a quantidade de resíduos aquosos metálicos, porém, o efluente galvânico é adquirido junto ao LEAL, portanto, será devolvido para tratamento na indústria galvânica cedente do efluente, a mesma destinação final atribuída aos resíduos de galvanoplastia do LEAL.

5.1.5. Laboratório de Tratamento de Efluentes

Responsável Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes:

Alguns resíduos desse laboratório, como os resíduos de fármacos e vinhaça, são devolvidos ao fabricante. Os resíduos de corantes e fenol são neutralizados com peróxido de hidrogênio, passam por eletrólise e são levados ao aterro. Os resíduos da análise de DQO são levados ao Laboratório Físico-Químico. A Tabela 11 e o gráfico da Figura 18 apresentam a quantidade de resíduo gerada pelo laboratório de tratamento de efluentes.

Tabela 11. Resíduos gerados no Laboratório de Tratamento de Efluentes, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Organoalogenados	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Nitrogenados	1,1	1,1	1,1	0	0	0
Organometálicos	4,8	4,8	4,8	0	1	1
Medicamentos	5	5	0	0	0	0
Orgânicos (outros)	12	43	43	47,4	47,4	47,4
Sólidos perigosos	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Aquosos metálicos	8,44	10,44	10,44	10,44	13,19	13,19
Aquosos não-metálicos	4,37	4,37	4,37	10,37	10,37	10,37
Ácidos/Bases	0,631	4,631	4,631	4,831	4,831	4,831
Desconhecidos	0,5	0,5	0,5	0	0	1

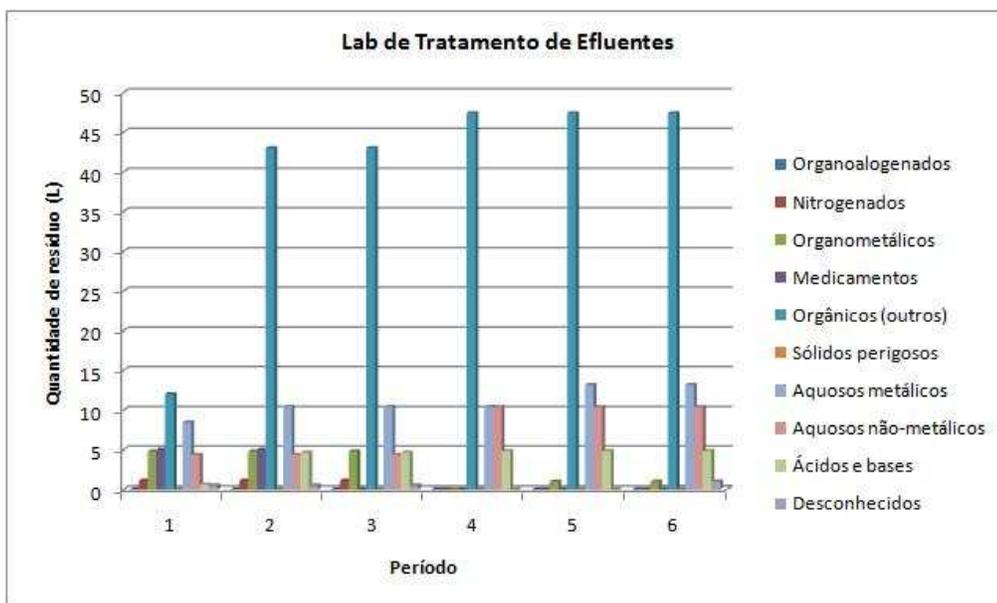


Figura 18. Resíduos gerados no Laboratório de Tratamento de Efluentes, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Pode-se observar que, em sua maioria, os resíduos são compostos por resíduos orgânicos com concentrações perigosas de fenóis e corantes, devido a grande quantidade desses resíduos gerados em pesquisas realizadas por alunos de Graduação e Pós-Graduação.

5.1.6. Laboratório de Ecotoxicologia e Limnologia Aquática (LEAL)

Responsável Profa. Dra. Cassiana Maria Reganha Coneglian e Profa. Dra. Gisela de Aragão Umbuzeiro – Funcionários Ádria C. Oliveira e Gilberto Almeida:

Neste laboratório foi observada maior incidência das práticas de gestão dos resíduos e maior preocupação em dar destinação correta aos resíduos inevitavelmente gerados. Os resíduos gerados em grandes quantidades são acondicionados em bombonas, adequadamente rotulados e armazenados em área externa específica para os resíduos. Os resíduos ativos armazenados em recipientes pequenos, de capacidade máxima de 2 litros, ocupam parte de uma capela instalada dentro do laboratório.

Uma das grandes preocupações desse laboratório era a geração de resíduos de dicromato de potássio bastante utilizado para validação dos testes de toxicidade, com pouco menos de 200

litros armazenados com concentração estimada em 20 mg/L, excedendo o valor máximo permitido pela legislação que é de 0,5 mg/L para o metal cromo. Há aproximadamente três anos, quando possível, vem sendo realizada a substituição do dicromato de potássio por cloreto de sódio, cujas concentrações utilizadas nos testes geram resíduos que podem ser descartados sem prejudicar o meio ambiente. Outra preocupação eram os resíduos contendo cisplatina e fluoxetina, fármacos altamente cancerígenos, com concentrações elevadas estimadas em 20 mg/L, cuja destinação menos prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana era desconhecida.

Atualmente os resíduos de dicromato de potássio são encaminhados à indústria galvânica junto aos resíduos galvânicos para tratamento na Estação de Tratamento da indústria fornecedora do resíduo galvânico para pesquisa. E os resíduos de cisplatina e fluoxetina serão retirados para incineração.

Outra grande preocupação eram os resíduos dos herbicidas atrazina e ametrina em solução aquosa de até 40 mg/L, que vem sendo bastante gerados (aproximadamente 20 litros). Atualmente, estes estão sendo doados à produtores agrícolas que utilizam estes herbicida nas plantações, porém, outra alternativa de destinação final vem sendo buscada pelos funcionários do laboratório.

Para os resíduos de corantes sintéticos e contendo nanotubo de carbono foram propostas metodologias de tratamento por membranas e filtração, uma alternativa dispendiosa, porém efetiva para o tratamento desses resíduos. Estes estão, portanto, sendo tratados dentro do próprio laboratório. A Tabela 12 e o gráfico da Figura 19 apresentam a geração de resíduo no LEAL.

Tabela 12. Resíduos gerados no Laboratório de Ecotoxicologia e Limnologia Aquática de Efluentes, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Organoalogenados	1	1,6	1,6	0	0	0
Pesticidas	1,5	1,5	2,2	1	21,5	3,5
Medicamentos	27,1	27,1	30,3	1,5	1,5	3
Orgânicos (outros)	2,6	2,6	5,8	17,1	1,3	25,2
Sólidos perigosos	0	0	0	0	0	6,02
Aquosos metálicos	164	164,2	169,32	227,21	173,4	5,7
Aquosos não-metálicos	4	4	4	4	4	0
Desconhecidos	10,22	10,22	10,22	5,22	0,22	0,22

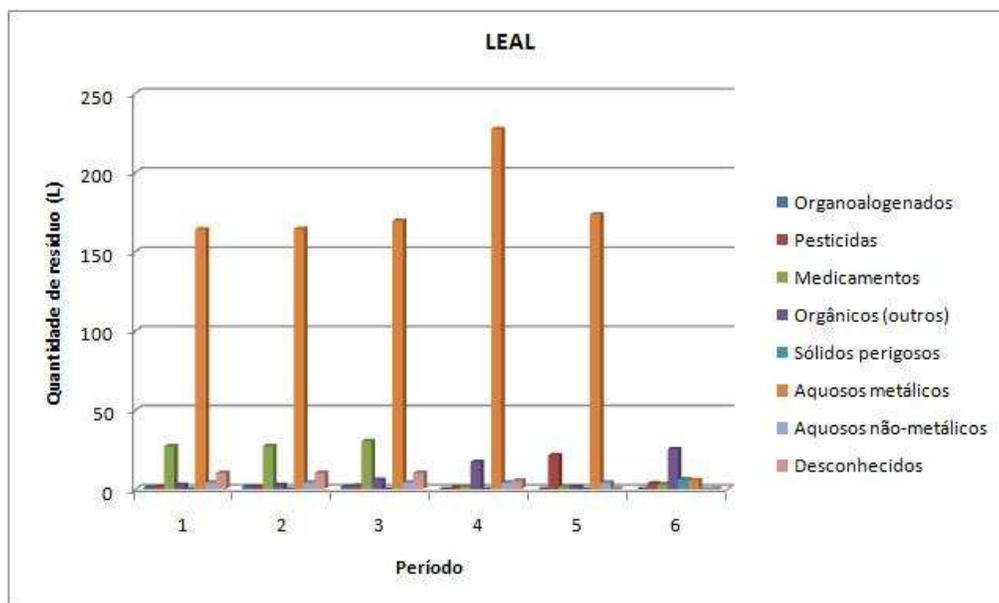


Figura 19. Resíduos gerados no Laboratório de Ecotoxicologia e Limnologia Aquática, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

5.1.7. Laboratório de Cromatografia

Responsável Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros:

Neste laboratório há geração de resíduos contendo solventes orgânicos (aproximadamente 95%), devido a realização de análises cromatográfica, e há crescente geração de resíduos de herbicidas, devido o desenvolvimento de pesquisas voltadas para o monitoramento de herbicidas em amostras ambientais. Todos os resíduos estão devidamente acondicionados em frasco de material compatível e identificados. Os solventes orgânicos e demais incineráveis foram separados e armazenados no abrigo de resíduos para serem encaminhados à incineração. E, para os resíduos de herbicidas triazínicos, foi avaliada uma alternativa de tratamento via reação de oxidação catalisada por metaloporfirinas como um dos objetivos do presente projeto, obtendo-se resultados efetivos na degradação desses herbicidas. A Tabela 13 e o gráfico da Figura 20 apresentam a quantidade de resíduo gerada no laboratório de cromatografia.

Tabela 13. Resíduos gerados no Laboratório de Cromatografia, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Hidrocarbonetos	3	3	3	1,4	1,4	1,2
Organohalogenados	6,6	6,7	7	1,3	2,5	5,8
Nitrogenados	1,3	1,3	1,3	1	1	0,4
Pesticidas	1,5	1,5	1,5	0,5	0,5	0,72
Solventes (outros)	11,9	11,9	12,0	2	2	4,56
Sólidos perigosos	3,25	3,35	3,35	3,35	3,35	3,96
Aquosos metálicos	0,6	0,6	0,6	0,15	0,15	0,92
Aquosos não-metálicos	1,5	1,5	1,9	1,9	1,9	2,15
Ácidos/Bases	0	0	0	0	0	1,06

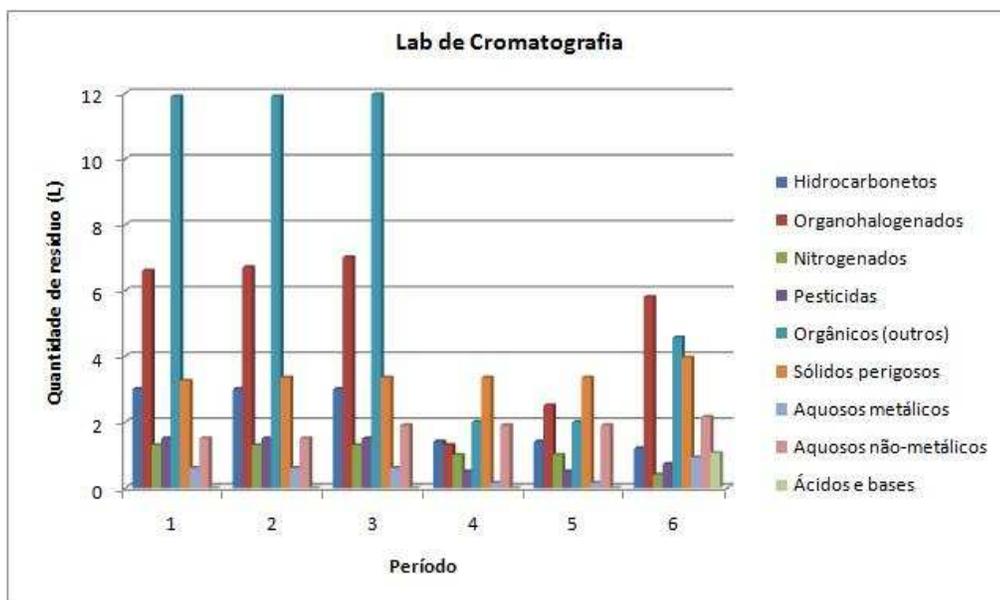


Figura 20. Resíduos gerados no Laboratório de Cromatografia, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

5.1.8. Laboratório de Análises Físico-Químicas

Responsável Profa. Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros e Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes – Funcionários Anjaína F. Albuquerque, Josiane Ap. S. Vendemiatti e Geraldo D. Sobrinho:

Esse é o laboratório alvo de principal atenção do presente projeto, há controle de todos os resíduos gerados, estes são devidamente acondicionados e identificados, apenas alguns recentemente gerados ainda não receberam rotulagem adequada.

Os usuários do laboratório para fins de pesquisa são orientados a preencher uma ficha contendo dados da atividade geradora realizada, os tipos e quantidade de resíduos gerados. Durante as atividades didáticas, é indicado ao aluno como deve ser realizada a segregação dos resíduos gerados nos experimentos.

Parte dos resíduos desse laboratório é classificada como incineráveis por conterem compostos orgânicos nitrogenados, sulfurados, organoalogenados, hidrocarbonetos com teor em porcentagem acima de 30%, e foram, portanto, preparados e revisados e transferidos para o abrigo de resíduos para tratamento por incineração, desobstruindo parte da área interna do laboratório, onde ficavam armazenados provisoriamente (Figura 21).



Figura 21. Área de armazenamento provisório de resíduos no Laboratório Físico-Químico. a) Bombonas antes da retirada. b) Caixas antes das retiradas. c) Desobstrução da área após retirada.

Foi observada a presença de grandes quantidades de reagentes sólidos vencidos, tidos, portanto, como resíduos. Porém, como a data da validade desses reagentes é questionável, os lacrados e em boas condições de frascos e rótulos foram cadastrados no Banco de Reagentes Químicos, disponibilizados pelo Grupo Gestor de Resíduos (GGR) da UNICAMP.

Conforme encontrado na literatura (ZANCANARO Jr, 2002; IMBROISI, *et al*, 2006), o descarte de reagentes vencidos deveria ser repensado, sendo descartados apenas os reagentes em que foram esgotadas as possibilidades de recuperação, reutilização ou reciclagem. A validade de um produto químico deveria estar associada a uma análise de controle de qualidade que justificasse o descarte do reagente pela perda de suas características físico-químicas.

A prática da utilização de um reagente vencido que tenha as características físico-químicas conservadas é bastante benéfica, pois reflete em economia de recursos financeiros, uma vez que dispensa a necessidade de aquisição de novos produtos e gastos adicionais com tratamento e disposição final do reagente tido como resíduo e favorece o meio ambiente que é prejudicado pelo fornecimento de insumos para a produção de reagentes e pelo recebimento dos resíduos gerados.

Esses reagentes com qualidade e conservação de características questionável poderiam ser utilizados para fins menos nobres, como para o tratamento de outros resíduos, como neutralização de ácidos, bases, oxidantes e redutores, precipitação de metais pesados, adsorção de gases tóxicos, ou poderiam ser incorporados em fertilizantes agrícolas ou adubos orgânicos, ou em atividades produtivas como fabricação de sabões, detergentes, saneantes, galvanoplastias, ou poderiam ser utilizados em experimentos didáticos, em escolas que trabalhem com menor rigor científico, como as escolas do nível médio. (ZANCANARO Jr., 2002).

No laboratório físico-químico, os reagentes já abertos são utilizados quando necessário e quando comprovado que suas características e reatividade permanecem inalteradas para determinado fim. Porém, para a segurança dos usuários do laboratório, uma baia do abrigo de resíduos foi destinada ao armazenamento desses reagentes.

A grande preocupação desse laboratório são os resíduos gerados durante os experimentos didáticos, devido a quantidade e periculosidade dos mesmos.

A Tabela 14 e o gráfico da Figura 22 apresentam a quantidade de resíduo perigoso gerado pelo Laboratório Físico-Químico.

Tabela 14. Resíduos gerados no Laboratório de Físico-Químico, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Organoalogenados	74,5	77,3	77,8	27	9,2	16,5
Nitrogenados	61	65,5	66	7,5	7,5	12,5
Orgânicos (outros)	82,2	94,3	93,93	47,1	47,6	61,1
Sólidos perigosos	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	4,3
Aquosos metálicos	375,5	433	420,5	420,5	437	444,1
Aquosos não-metálicos	0,43	0,43	0,43	1,43	1,41	1,41
Ácidos/Bases	2,535	2,535	2,535	2,535	2,535	2,535
Desconhecidos	2,965	2,965	2,965	2,965	22,965	22,965

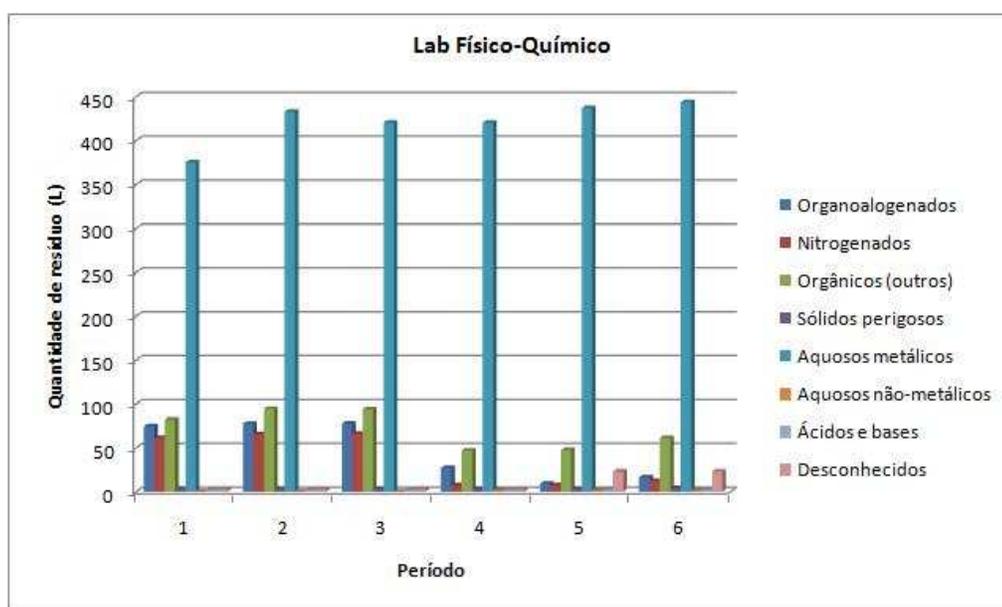


Figura 22. Resíduos gerados no Laboratório de Análises Físico-Químicas, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Observa-se destaque para os resíduos aquosos metálicos, devido a presença de resíduos de determinação de DQO e nitrogênio amoniacal/NTK que contem metais pesados em elevada concentração.

Anteriormente, os ensaios de determinação de nitrogênio amoniacal e NTK seguiam a metodologia colorimétrica da nesslerização, esse método gera resíduos de reagente *Nessler*, composto, dentre outros compostos, por um sal metálico altamente perigoso, o cloreto de mercúrio. Nesse contexto, com o fim de minimizar a geração desse resíduo perigoso, foi sugerido pelos funcionários desse laboratório, a implantação de um método mais viável em termos de

geração de resíduos, o método titulométrico, presente no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Nesse método o reagente Nessler, responsável pelo desenvolvimento de cor para análise no espectrofotômetro, foi substituído pelo ácido sulfúrico para titulação da amostra já destilada e o sulfato de mercúrio para digestão da amostra na determinação de NTK foi substituído por sulfato de cobre. O novo método foi validado e aprovado para a substituição do método antigo e já está sendo implantado.

Os resíduos da determinação de DQO, devido a grande quantidade, serão encaminhados para empresa terceirizada para receber tratamento adequado.

5.2. Diagnóstico da geração de resíduos nos experimentos didáticos da FT

A disciplina ST108-Química Aplicada possui aulas práticas em que os resíduos gerados são constituídos principalmente de substâncias de caráter básico ou ácido, resíduos facilmente neutralizados e em seguida descartados sem efeito impactante ao meio ambiente.

Os resíduos gerados pelas aulas práticas da disciplina ST305 – Química Sanitária e Laboratório de Saneamento I são bastante diversificados, alguns resíduos de caráter ácido ou básico não oferecem grande preocupação. Entretanto os experimentos para a determinação de ferro, manganês e flúor geram resíduos de caráter impactante por conter compostos halogenados, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e metais pesados considerados perigosos, conforme listado na Tabela 15.

As aulas práticas da disciplina ST405 – Química Sanitária e Laboratório de Saneamento II são as atividades didáticas geradoras de resíduos contendo metais pesados, compostos orgânicos e nitrogenados de grande periculosidade, como determinação de DQO, nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal, NTK e fósforo, os resíduos dessa disciplina merecem, portanto, atenção especial.

O experimento para determinação da DQO é um dos mais preocupantes pela geração de grandes quantidades de resíduos contendo cromo, prata e mercúrio. Outra preocupação desta disciplina é o ensaio para determinação de nitrogênio amoniacal e NTK que geram resíduo contendo reagente Nessler (solução desenvolvedora de cor) de grande periculosidade.

Na FT são oferecidas anualmente três turmas de 40 alunos para as disciplinas, ST108, ST305 e ST405 distribuídas entre os períodos noturno e diurno. Para o desenvolvimento das atividades práticas de laboratório cada turma é dividida em 10 equipes, sendo disponibilizada uma amostra do experimento para cada equipe, conseqüentemente, cada aula prática produz 10 vezes a quantidade de resíduos que é gerada em cada um dos experimentos. A Tabela 15 e os gráficos das Figuras 23 apresentam o levantamento de geração de resíduos por experimento e por disciplina.

Tabela 15. Geração total de resíduos por experimento, por disciplina, por ano e por aluno.

Disciplina	Determinação de:	Qualidade dos resíduos	Quantidade de resíduo (ml) gerada por:			
			Ensaio	aula [1]	ano [2]	aluno [3]
ST305	Ferro	(composto nitrogenado) hidroxilamina clorídrica (500 mg/L), acetato de amônio (15000 mg/L), fenantrolina (20 mg/L)	100	1000	3000	25
	Manganês	Sulfato de mercúrio (1500 mg/L), nitrato de prata (1,5 mg/L)	100	1000	3000	25
	Flúor	(composto organoalogenado) Solução SPADNS: sodio2-(parasulfafenilazo)-1,8dihidroxi-3,6-naftalenodissulfonato (200 mg/L)	30	300	900	7,5
Subtotal			230	2300	6900	57,5
ST405	DQO	dicromato de potássio (30 mg/L), sulfato de prata (1500 mg/L), sulfato de mercúrio (3500 mg/L)	7,5	75	225	~2
	Nitrito	(composto nitrogenado) Sulfanilamida (100 mg/L), dicloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina (5 mg/L)	52	520	1560	13
	Nitrato	(hidrocarboneto) ácido fenoldissulfônico (1000 mg/L)	100	1000	3000	25
	Amoniacal, NTK	Sulfato de mercúrio (45 mg/L), reagente NESSLER: cloreto de mercúrio (5000 mg/L)	60	600	1800	15
	Fósforo	(hidrocarboneto) Tartarato de antimônio e potássio (400 mg/L)	33	330	990	8,25
Subtotal			252,5	2525	7575	63,25
TOTAL			482,5	4825	1447,5	120,6

[1] Resíduo gerado por aula = 10 experimentos X resíduo gerado por experimento.

[2] Resíduo gerado por ano = 3 turmas X resíduo gerado por aula.

[3] Quantidade de resíduo gerado por aluno durante a graduação = resíduo gerado por experimento / 4.

Os experimentos mais críticos, em termos de quantidade gerada, são os de determinação de ferro, manganês, cloro e nitrato, conforme o gráfico da Figura 23.



Figura 23. Quantidade de resíduo gerado por experimento didático, em mL.

Em termos de periculosidades, os resíduos em destaque são os de determinação de DQO e nitrogênio amoniacal/NTK e manganês, pois contêm metais pesados como prata, mercúrio em concentração acima do valor máximo permitido pela legislação (0,01 mg/L para Hg e 0,1 mg/L para Ag) (CONAMA No. 357), e não podem ser levados à incineração para o tratamento, a melhor técnica de tratamento para esses resíduos é a precipitação química, nesse processo os metais pesados precipitados são separados da solução aquosa sobrenadante e levados para disposição em aterro apropriado ou reutilizados.

Sobre a quantidade de geração de resíduos de determinação de DQO, é importante observar que, dentre os demais experimentos, o ensaio de DQO é o que gera menor quantidade, entretanto, a determinação de DQO é realizada não só pelo departamento didático, mas também pelas seções de pesquisa e extensão, desta forma, a somatória de resíduos gerados pelas seções abrangidas faz com que esse resíduo seja o de maior quantidade no Laboratório Físico-Químico.

Analisando-se a quantidade de resíduos gerados pelas disciplinas ST305 e ST405, observa-se que a disciplina com maior geração de resíduos é a ST305, conforme gráfico da Figura 24,

contudo, a disciplina responsável pela geração de resíduos mais perigosos, contendo reagente nessler e da determinação de DQO, é a ST405.



Figura 24. Quantidade de resíduos gerados por ensaio nas disciplinas ST305 e ST405, em mL.

5.2.1. Ações de minimização dos resíduos didáticos

Para verificar a possibilidade de minimização dos resíduos gerados nos ensaios didáticos, foi realizada uma revisão das metodologias dos experimentos didáticos das disciplinas ST108, ST305 e ST405, realizados no Laboratório Físico-Químico da FT, com finalidade de determinar os reagentes responsáveis pelo caráter de periculosidade dos resíduos gerados.

Os experimentos com geração de resíduos de maior periculosidade são os seguintes:

- Determinação de DQO,
- Determinação de Ferro
- Determinação de Manganês
- Determinação de Nitrito
- Determinação de Nitrato
- Determinação de Nitrogênio amoniacal e NTK
- Determinação de Flúor
- Determinação de Fósforo

Alternativas de metodologias do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* foram estudadas buscando-se a substituição de reagentes ou procedimentos de forma a minimizar os resíduos perigosos gerados.

As alternativas encontradas demandam elevado investimento financeiro inicial devido a necessidade de aquisição de novos equipamentos, vidrarias e reagentes para o Laboratório Físico-Químico.

Uma possibilidade viável é a substituição da metodologia de determinação de nitrogênio amoniacal e NTK, já citada anteriormente e já implantada pelos funcionários do Laboratório Físico-Químico, com a substituição do uso do reagente Nessler contendo o metal mercúrio por ácido sulfúrico para titulação.

Outra possibilidade de minimização de resíduos gerados é a adoção da prática da micro-escala ou outra escala reduzida em relação à escala original do experimento, essa prática, além de reduzir a quantidade de resíduo gerado, propicia a redução de custos na aquisição de reagentes.

Para os experimentos didáticos avaliados, a prática em micro-escala não seria viável, pois esses experimentos utilizam equipamentos que requerem volume padrão de amostra para a leitura adequada, como o espectrofotômetro DR-2000. Porém, os experimentos já são realizados em uma escala reduzida, com uso de menores quantidades de reagentes, condizente com vidrarias e equipamentos já existentes no laboratório. Para a redução da escala experimental seria necessário a aquisição de equipamentos analíticos avançados, que exigem menores volumes de amostra para a realização da análise.

Um empecilho observado por Micaroni (2002) para a adoção da prática da micro-escala é o custo da conversão para escala reduzida. Essa prática possui um custo inicial elevado devido a necessidade de aquisição de novas matérias, vidraria, instrumentos e equipamentos, embora esse custo inicial seja compensado com a economia na disposição final do resíduo e na compra de reagentes.

5.3. Diagnóstico geral dos resíduos químicos gerados na FT

5.3.1. Inventários dos resíduos da FT

Inventário dos resíduos da FT: Passivo incinerável retirado em 2006:

Em 2006, foram retirados pelo Grupo Gestor da UNICAMP os resíduos passivos incineráveis. Na Figura 25 é mostrado o gráfico das quantidades e tipos de resíduos retirados para incineração.

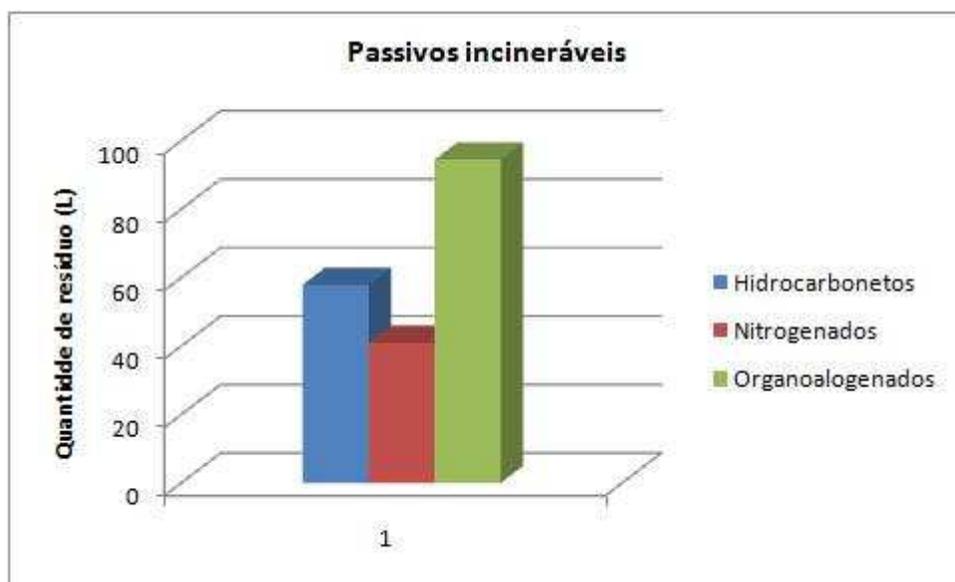


Figura 25. Resíduos passivos incineráveis da FT, retirados pelo Grupo Gestor da Unicamp em 2006.

É possível observar na Figura 25 que a quantidade de resíduos organoalogenados prevalece perante os demais resíduos, devido principalmente aos resíduos de solventes organoclorados clorofórmio utilizados pelo departamento de pesquisas e resíduos de determinação de flúor, do departamento didático.

Os resíduos da classe dos hidrocarbonetos e compostos nitrogenados contêm, em sua maioria, resíduos gerados em experimentos didáticos de determinação de ferro (acetato de amônio, monohidrato de fenantrolina), determinação de manganês, (nitrato de peroxiacetila), e determinação de nitrito (sulfanilamida, dicloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina).

Inventário dos resíduos da FT: Passivos e ativos incineráveis e não-incineráveis:

No desenvolvimento do presente trabalho, foram realizados os inventários contendo descrição dos resíduos gerados em cada laboratório da unidade, com a finalidade de identificar o diagnóstico atual e a rotina de geração de resíduos dos laboratórios.

O levantamento dos resíduos gerados foi realizado bimestralmente, de Setembro de 2009 a Dezembro de 2010.

O gráfico da Figura 26 e a Tabela 16 mostram, em uma visão geral, as quantidades e tipos de resíduos gerados na FT no período avaliado.

Tabela 16. Resíduos gerados no Laboratório de Físico-Químico, no período de setembro de 2009 a dezembro de 2010.

Classificação	Quantidade resíduos por período (L)					
	09-10/2009 (1)	11-12/2009 (2)	01-02/2010 (3)	03-04/2010 (4)	05-06/2010 (5)	11-12/2010 (6)
Hidrocarbonetos	3,1	3,2	3,2	1,6	1,6	1,20
Organoalogenados	97,14	100,64	101,44	32,34	15,74	26,34
Nitrogenados	63,4	67,9	68,4	8,5	8,5	12,90
Organometálicos	4,8	4,8	4,8	0	1	0,0
Pesticidas	3	3	3,7	1,5	22	4,22
Medicamentos	32,1	32,1	1,5	1,5	1,5	3,00
Orgânicos (outros)	108,695	151,795	154,685	113,6	98,3	138,26
Sólidos perigosos	8,065	8,165	8,165	8,165	8,165	56,80
Aquosos metálicos	550,34	611,94	604,56	662	627,64	476,41
Aquosos não-metálicos	12,31	12,31	12,71	17,7	17,68	13,93
Ácidos/Bases	3,191	7,191	7,191	7,391	7,391	7,39
Desconhecidos	26,685	26,685	26,685	17,185	32,185	33,19

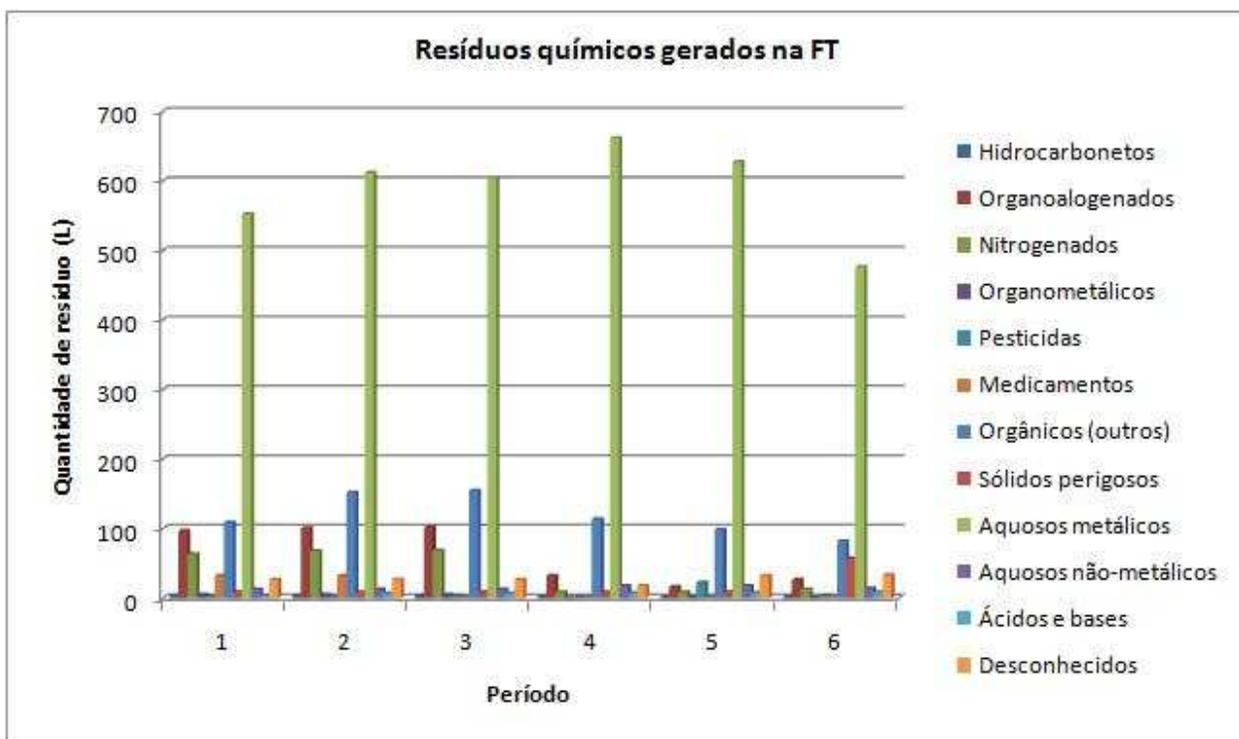


Figura 26. Gráfico do inventário dos resíduos passivos e ativos gerados nos laboratórios da FT, levantados de Setembro de 2009 à Dezembro de 2010.

Destaca-se, na Figura 26, a quantidade acentuada de resíduos classificados como “aquosos metálicos”, nesta classe estão inclusos resíduos provenientes dos ensaios didáticos de determinação de nitrogênio amoniacal e NTK (contendo reagente nessler), determinação de DQO (contendo cromo, prata e mercúrio) e dicromato de potássio proveniente dos testes de toxicidade realizados no LEAL. Esses resíduos, além de serem gerados em grande quantidade, vem sendo acumulados há um longo tempo nos laboratórios.

No gráfico da Figura 26 pode ser observado que os resíduos gerados com maior frequência são os compostos orgânicos, os organoalogenados, nitrogenados, e demais solventes, pois a quantidade desses resíduos foi crescente no decorrer dos meses, exceto após a transferência para o abrigo de resíduos que ocorreu em fevereiro/2010 (período 3) e após o curso de capacitação, em Junho/2010 (período 5). Os resíduos aquosos metálicos, também são gerados frequentemente, observa-se aumento da quantidade gerada a cada levantamento realizado, exceto nos últimos meses de levantamento (períodos 5 e 6) em que houve redução da quantidade devido a destinação final dos resíduos de dicromato de potássio gerados no LEAL, encaminhados para tratamento em indústria galvânica.

Os demais resíduos, sólidos perigosos, aquosos não metálicos, ácidos e bases, são gerados com menor frequência e em menor quantidade. A quantidade desses resíduos manteve-se estável no decorrer dos meses.

É importante ressaltar que parte dos resíduos ácidos e básicos de menor periculosidade geralmente são utilizados para a neutralização de outros resíduos, sendo esporadicamente encaminhados para destinação final.

A quantidade de resíduos desconhecidos foi bastante variável devido a possibilidade de identificação de alguns resíduos tidos anteriormente como desconhecidos. É importante ressaltar que após a primeira visita aos laboratórios da Unidade não houve geração de resíduo classificado como “desconhecido”, o aumento da quantidade de resíduos nos últimos períodos de levantamento deve-se à descoberta de resíduos passivos com identificação no frasco não compatível com o conteúdo, fazendo com que esses resíduos, incorretamente classificados, fossem taxados como “desconhecidos”. Os resíduos desconhecidos são um grande problema devido a dificuldade de identificação e conseqüente dificuldade de tratamento adequado, representando gastos financeiros consideráveis para a disposição final.

Os resíduos de pesticidas, medicamentos e corantes (compostos orgânicos) foram os resíduos que tiveram maior variação na quantidade inventariada ao longo do período avaliado. Essa variação quantitativa é explicada pelo fato de esses resíduos serem provenientes de atividades de pesquisas, o que permite confirmar que os resíduos gerados pela seção de pesquisa são os que apresentam maior diversidade.

A redução da quantidade de resíduos após os meses de Janeiro e Fevereiro está relacionada à transferência dos incineráveis para o abrigo de resíduos. Estes resíduos estão devidamente organizados e em condições ideais para serem retirados pela célula operacional.

5.4. Ações exercidas para o gerenciamento dos resíduos químicos da FT

A visita aos laboratórios da unidade e a quantificação e qualificação dos resíduos passivos e ativos permitiram observar a urgente necessidade de realização de treinamentos e oferecimento de palestras explicativas sobre a importância da participação ativa de toda a comunidade

acadêmica na implantação do plano de gestão de resíduos químicos da FT e sobre as etapas do gerenciamento, desde a geração até a disposição final, como os resíduos gerados devem ser acondicionados, identificados e registrados no inventário.

Perante esse quadro foi oferecido um curso de capacitação aos usuários dos laboratórios da FT. O curso foi elaborado pela Dra. Regina Clélia da Costa Mesquita Micaroni, da Célula Operacional de Resíduos – CGU - UNICAMP, pela Profa.Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros, da FT(responsável pela organização do curso), e pela mestranda Flávia Ferreira de Souza dos Santos, do programa de pós-graduação da FT e oferecido em Junho de 2010, com o tema: “Gerenciamento de Resíduos Químicos Gerados em Laboratórios da Faculdade de Tecnologia – FT/UNICAMP”, contemplando os seguintes focos:

- Fundamentos sobre Resíduos de Laboratórios
- Plano de Gerenciamento de Resíduos da FT
- Diagnóstico sobre os Resíduos Gerados nos Laboratórios da FT e Pesquisas em andamento.

O curso propiciou que os representantes dos laboratórios da FT conhecessem a importância e necessidade de gerenciamento de resíduos laboratoriais, o Programa de Gerenciamento de Resíduos da UNICAMP e da FT, tornando-os agentes multiplicadores. Os representantes dos laboratórios foram informados quanto as práticas adequadas para o gerenciamento dos resíduos gerados, como deve ser feito o manejo do resíduo, as etapas de segregação, acondicionamento, identificação, armazenamento, tratamento, transporte e disposição final. Foram elucidadas também as práticas de segurança no manuseio de produtos químicos, e a destinação final prevista e que já têm sido aplicadas aos resíduos inorgânicos, resíduos orgânicos, contendo solventes, e resíduos de DQO passivos e ativos, os gerados em maior quantidade pela FT. O curso permitiu também a divulgação das práticas de gerenciamento que estão sendo adotadas em cada laboratório da unidade, com o fim de troca de experiências e conhecimento dos variados tipos e quantidades de resíduos gerados nos laboratórios da FT.

Além da necessidade de oferecimento do curso de capacitação, foi observado, também, necessidade do uso de ferramentas de gestão, como a internet. O uso da internet facilitaria o gerenciamento dos resíduos da unidade devido a possibilidade de divulgação do programa de gestão, disponibilização de documentos e materiais padrões como rótulos de identificação,

planilha de inventários, além de propiciar o compartilhamento de informações entre os laboratórios envolvidos.

Diante dessa necessidade, foi avaliada a possibilidade de um espaço no *site* oficial da FT destinado para o Programa de Gestão de Resíduos Químicos da FT. Este site abordaria os seguintes tópicos:

- Histórico da gestão de resíduos químicos da FT.
- Oficialização do Plano de Gestão de Resíduos da FT.
- Downloads (para documentos, procedimentos operacionais, rótulo de identificação, planilha de inventários)
- Uploads (para postagem de planilhas de inventários já preenchidas)
- Acesso ao calendário do grupo gestor (contendo cronograma de vistorias e retiradas de resíduos)
- Atribuições de responsabilidades nos três âmbitos relacionados – ensino, pesquisa e extensão – para cada etapa de gerenciamento.
- Práticas de gerenciamento de resíduos químicos.
- Regras de segurança (FISPQ – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – de alguns produtos químicos, lista de incompatibilidade entre reagentes e entre recipientes de acondicionamento, listas de reagentes controlados pelo exército e polícia federal).
- Banco de resíduos e reagentes da FT.
- Contatos importantes.

O *site* contará também com *links* para outros *sites* importantes relacionados, como o site da Coordenadoria Geral da Universidade, a CGU, em que está o *link* de Gestão Ambiental e Gerenciamento de Resíduos da UNICAMP.

Além da criação do *site* outra ferramenta importante para o gerenciamento dos resíduos da FT é Banco de Reagentes, criado pelo Grupo Gestor de Resíduos (GGR) da UNICAMP.

O GGR da UNICAMP elaborou como ferramenta para a gestão dos resíduos, o Banco de Resíduos e o Banco de Reagentes Químicos, onde são disponibilizados os resíduos listados no inventário e os reagentes vencidos lacrados, respectivamente. O Banco de Reagentes Químicos é

utilizado para a doação e troca de reagentes vencidos lacrados, essa ferramenta permite a minimização de resíduos, uma vez que evita a compra de novos reagentes, e, caso a aquisição desnecessária ocorra, permite que os reagentes em excesso não sejam descartados e sim doados para utilização por outra unidade. A Tabela 17 lista alguns reagentes vencidos lacrados do Laboratório de Análise Físico-Químicas que foram disponibilizados no Banco de Reagentes Químicos.

Tabela 17. Reagentes vencidos lacrados do Laboratório Físico-Químico disponibilizados no Banco de Reagentes Químicos do GGR.

REAGENTE	Marca	Validade	Medida	Nº de embalagens	Tamanho das embalagens
Ácido fosfórico 85%	Ecibra	mar/09	1000 mL	1	1000 mL
Ácido sulfúrico fumegante 20%	QM (Fmaia)	30/10/2006	500 mL	3	1000 mL
Peróxido de hidrogênio	Nuclear	jul/97	1000 mL	1	1000 mL
1 - naftol (alfa)	Vetec	indefinida	100 g	3	300 mL
4 - dimetilamino benzaldeído P.A.	Vetec	indefinida	100 g	1	200 mL
Antipirina	Synth	indefinida	100 g	3	300 mL
Carbonato de amônio hidrogenado	Riedel-de Haën	indefinida	1000 g	1	1000 mL
Fluoreto de potássio P.A.	Vetec	indefinida	500 g	1	1000 mL
Iodeto de mercúrio	Ecibra	set/99	100 g	4	300 mL
Metabissulfito de sódio P.A.	Lafan	27/jan/06	500 g	1	500 mL
Metassilicato de de sódio (puro)	Vetec	ilegível	500 g	1	500 mL
Nitrato de chumbo P.A.	Ecibra	indefinida	1000 g	1	500 mL
o-Toluidina	Nuclear	jul/01	50 g	1	100 mL
Tricloreto de antimônio	Vetec	indefinida	100 g	5	300 mL
Trióxido de arsênico P.A.	Synth	indefinida	250 g	1	300 mL

As Figuras 27 e 28 registram a inserção de reagentes vencidos do Laboratório Físico-Químico, no Banco de Reagentes do Grupo Gestor de Resíduos.

https://www1.sistemas.unicamp.br - Banco de Reagentes Químicos - Mozilla Firefox

Banco de Reagentes Químicos

Disponibilizar reagente

Disponibilizar reagente
Solicitar reagente
Efetivar doação
Cancelar solicitação
Excluir disponibilização
Relatório de solicitações
Relatório de doações
Ajuda
Sair

* Nome do reagente (químico e não comercial):

* Marca: Data de validade:

* Matrícula do responsável pela doação:

* Medida:

* Qtde. de embalagens:

* Tamanho da embalagem: Total:

© 2007 Unicamp - Universidade Estadual de Campinas [fale conosco](#)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 27. Cadastro do brometo de potássio no Banco de Reagentes Químicos do GGR.

https://www1.sistemas.unicamp.br - Banco de Reagentes Químicos - Mozilla Firefox

Banco de Reagentes Químicos

Relatório de doações

Status:

Nome: orto-toluidina **Marca:** Nuclear
Tamanho da embalagem: 50 kg **Qtde. de embalagens:** 1
Responsável pela doação: MARIA APARECIDA CARVALHO DE MEDEIROS
Unidade doadora: FT - FACULDADE DE TECNOLOGIA
Status da doação: Aguardando autorização
Controlado: Polícia Civil / Polícia Federal

© 2007 Unicamp - Universidade Estadual de Campinas [fale conosco](#)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 28. Cadastro da orto-toluidina no Banco de Reagentes Químicos do GGR.

A etapa de armazenamento de resíduos da unidade foi privilegiada com a construção do abrigo de resíduos em área externa aos laboratórios. A construção do abrigo iniciou-se em Julho de 2008 e em março de 2010 estava finalizada, pronta para o recebimento dos resíduos da FT.

Ficou definido pelo grupo gestor de resíduos da FT que para que os resíduos fossem levados ao abrigo estes deveriam estar nas condições devidas de segurança:

- Identificados por rótulo padrão com todos os campos preenchidos.
- pH neutralizado, entre 6 e 9.
- Acondicionados em recipientes de material e resistência compatíveis
- Corretamente lacrados, vedados, empacotados.
- Com volume de resíduo não ultrapassando 75% do volume do recipiente que o contem.
- Corretamente inventariados em planilhas.

Nesse contexto, devido a previsão de retirada dos resíduos incineráveis pela célula operacional de resíduos da UNICAMP, os resíduos incineráveis da FT foram organizados obedecendo as condições adequadas de armazenamento e levados ao abrigo de resíduos, os incineráveis são separados nas seguintes classes:

- Compostos nitrogenados
- Compostos organoalogenados
- Hidrocarbonetos
- Medicamentos

A Figura 29 apresenta a 1ª transferência dos resíduos incineráveis anteriormente armazenados na área interna ao Laboratório Físico-Químico.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 29. Transferência dos resíduos incineráveis do Lab FQ para o abrigo de resíduos.

O abrigo de resíduos, construído de forma a atender todas as normas de segurança exigidas, possui 4 baias destinadas ao armazenamento não só de resíduos, como também de reagentes perigosos, nelas os resíduos e reagentes foram distribuídos da seguinte forma (Tabela 18):

Tabela 18. Distribuição de resíduos e reagentes perigosos nas baias do abrigo de resíduos.

1ª baia	2ª baia	3ª baia	4ª baia
Reagentes vencidos	Resíduos não Incineráveis	Resíduos Incineráveis	Resíduos inflamáveis

Com o fim de manter a organização dos resíduos armazenados no abrigo foi elaborada uma oficialização pelo grupo gestor da FT contendo esclarecimentos sobre as condições em que devem estar os resíduos para serem encaminhados ao abrigo e contendo as atribuições das responsabilidades de cada setor gerador de resíduo. O ANEXO A contem a “Oficialização do Plano de Gestão de Resíduos da FT”.

5.5. Oxidação de herbicidas triazínicos por peróxido de hidrogênio e catalisadores metaloporfirínicos de ferro e rutênio

As reações de oxidação dos herbicidas foram realizadas em três etapas. As etapas diferenciam-se pelas condições de análise cromatográfica, rampa e detector, pelo solvente orgânico e pela proporção molar do oxidante, tipo de metaloporfirina (metal coordenado: Fe e Ru) conforme descrito na metodologia.

5.5.1. Validação do método cromatográfico

Para a análise dos produtos da reação foi desenvolvido um método cromatográfico com base no método descrito por Min *et al* (2008). Inicialmente os herbicidas foram injetados separadamente para verificação dos tempos de retenção (Tabela 19).

Tabela 19. Tempo de retenção dos herbicidas atrazina e simazina nas três etapas de reações.

HERBICIDA	Tempo de retenção (min)		
	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa
Simazina	9,72	11,85	12,80
Atrazina	9,93	12,17	13,12

Para a verificação da linearidade do método foram montadas curvas de calibrações ao longo do monitoramento das reações de oxidação.

A Figura 30 apresenta as curvas de calibração dos herbicidas atrazina e simazina, com coeficientes de correlação linear $R = 0,9990$ e $R = 0,9993$, respectivamente.

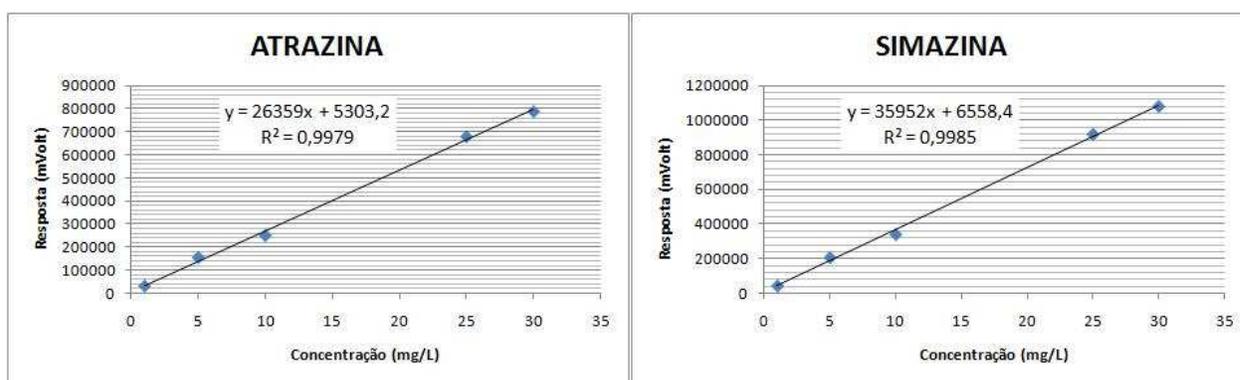


Figura 30. Curva de calibração da atrazina e simazina.

As curvas de calibração utilizadas para validação da metodologia tiveram coeficiente de correlação linear maiores que 0,99.

A precisão do método foi avaliada pelo cálculo do desvio padrão relativo ($DPR\%$) dos resultados das análises repetidas. As repetições da determinação dos herbicidas atrazina e simazina na concentração de 25 mg/L obteve desvio padrão relativo de 8% para os dois herbicidas.

Os Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) foram calculados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica.

A Tabela 20 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para a validação do método.

Tabela 20. Parâmetros avaliados para a validação do método cromatográfico

Parâmetro	Atrazina	Simazina
Coefficiente de correlação linear (<i>R</i>)	0,9990	0,9993
Desvio padrão relativo (<i>DPR%</i>)	8	8
Limite de detecção (<i>LD (mg/L)</i>)	7	7
Limite de Quantificação (<i>LQ (mg/L)</i>)	20	20

Embora os Limites de Quantificação do método para a determinação dos dois herbicidas tenham sido altos (20 mg/L), os demais parâmetros avaliados são suficientes para confirmar a validação do método.

5.5.2. Análises cromatográficas – 1ª Etapa

Na 1ª etapa das reações, foram testadas algumas proporções molares encontradas na literatura (NELKENBAUM *et al*, 2009; REBELO *et al*, 2009; GRANADOS-OLIVERO *et al*, 2009; GOTARDO *et al*, 2006;). A proporção molar substrato/catalisador utilizada na oxidação da simazina com a Fe(FTTPCl) que apresentou melhores rendimentos foi de 1:2,5 e com a porfirina Ru(OCTTPP) foi de 1:4. Na oxidação da simazina com a Ru(OCTTPP) a proporção molar substrato/catalisador de 1:4,4 foi a que apresentou melhores rendimentos. As reações foram realizadas utilizando como base as proporções molares substrato/catalisador pré-definidas, com variação da proporção do oxidante.

O rendimento máximo alcançado com a porfirina de ferro foi de 35% para o herbicida simazina, usando proporção maior de oxidante (1000 µL) e em maior tempo de reação (180 min). E com a porfirina de rutênio o rendimento máximo alcançado foi de 88%, com média de 61% de degradação da simazina (Tabela 21). O cromatograma da Figura 31 ilustra a degradação da simazina com a Ru(OCTTPP).

Tabela 21. Eficiências de degradação dos herbicidas Atrazina e Simazina – 1ª Etapa.

Porfirina	Substrato	Eficiência média (%)	Volume do oxidante (µL)	Tempo médio de reação (min)	Proporção molar ⁽¹⁾	
Rutênio	Simazina	61	800	80	1:4:6468	
	Atrazina	41	800	80	1:4,4:6948	
	Mix	Simazina	9	600	80	1:4:4851
		Atrazina	12			1:4,4:5211
Ferro	Simazina	35	1000	180	1:2,5:8086	

(1): proporção molar substrato/catalisador/oxidante.

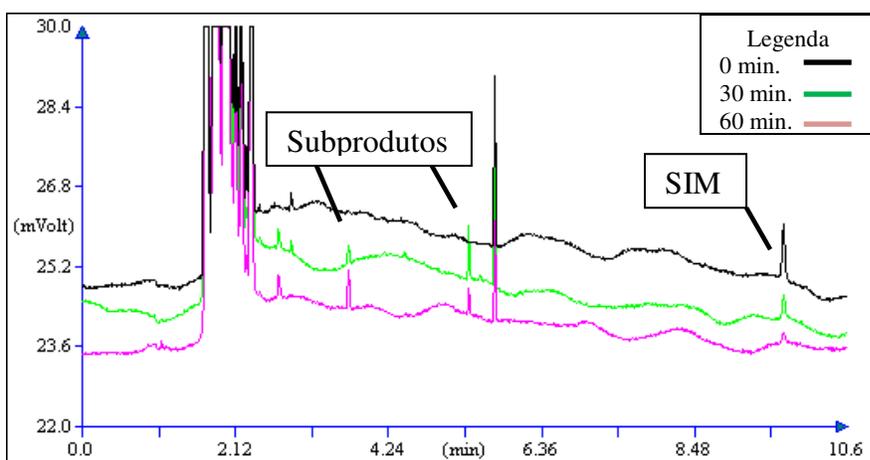


Figura 31. Cromatogramas de 0, 30 e 60 min de reação com simazina (0,37 µmol), Ru(OCTTPP) (1,5 µmol) e peróxido de hidrogênio (1796,8 µmol).

Observa-se que, no decorrer da reação, houve redução da intensidade do pico do herbicida Simazina e o surgimento de novos picos referentes aos subprodutos formados. A oxidação de triazinas por peróxido de hidrogênio, geralmente gera como subprodutos os metabólitos DEA – dietilatrazina – e DIA - deisopropilatrazina (GOTARDO *et al*, 2006; REBELO *et al*, 2009).

De acordo com a literatura (SABIK *et al*, 2000) esses metabólitos, embora mais hidrofílicos, nem sempre tem toxicidade reduzida, podem formar metabólitos mais tóxicos que os compostos originais.

5.5.3. Análises cromatográficas - 2ª Etapa

Na 2ª Etapa de reações foi utilizada apenas a porfirina de rutênio, devido à obtenção de melhores resultados nas reações da 1ª Etapa.

Os rendimentos das reações obtiveram repetibilidade, se comparados aos rendimentos da 1ª etapa de reações. As reações com a simazina tiveram rendimento médio de 74%, as reações com atrazina 41%, utilizando menores proporções de oxidante que na 1ª etapa (de 400 a 500 µL, contra 800 µL na 1ª etapa). Com a mistura dos herbicidas, as reações apresentaram rendimentos maiores que na 1ª etapa, porém ainda menores do que as reações com os herbicidas separados (Tabela 22). Nas reações com a mistura de herbicidas foi observado necessidade de maior tempo de reação (120 min) para o consumo da Ru(OCTTPP).

Tabela 22. Eficiências de degradação dos herbicidas Atrazina e Simazina – 2ª Etapa.

Porfirina	Substrato	Eficiência média (%)	Volume do oxidante (µL)	Tempo médio de reação (min)	Proporção molar ⁽¹⁾	
Rutênio	Simazina	74	400	80	1:4:3234	
	Atrazina	41	500	70	1:4,4:4342	
	Mix	Simazina	34,5	600	120	1:4:4851
		Atrazina	28			1:4,4:5211

(1): proporção molar substrato/catalisador/oxidante.

A Figura 32 apresenta os cromatogramas dos produtos da oxidação da simazina em função do tempo de reação, com a Ru(OCTTPP) como catalisador .

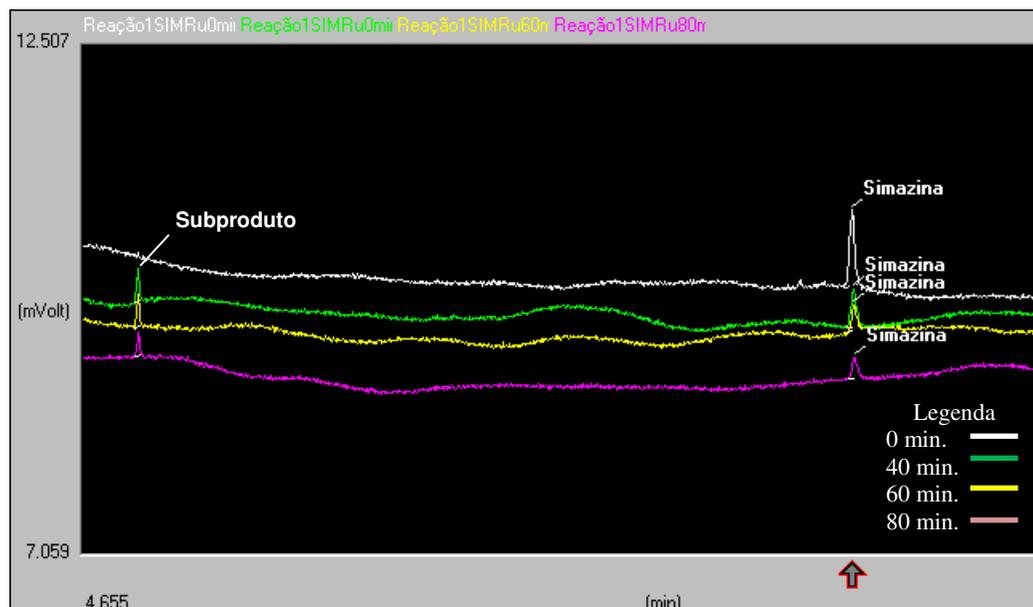


Figura 32. Superposição dos cromatogramas de 0 a 80 min. da reação com 0,37 µmol de simazina, 1,51 µmol de Ru(OCTTPP) e 1197,9 µmol de H₂O₂.

Na reação da Figura 32 pode-se observar que, com a oxidação da simazina houve a formação de produto intermediário. O gráfico da Figura 33 apresenta a oxidação da simazina e a formação de subproduto em função do tempo de reação.

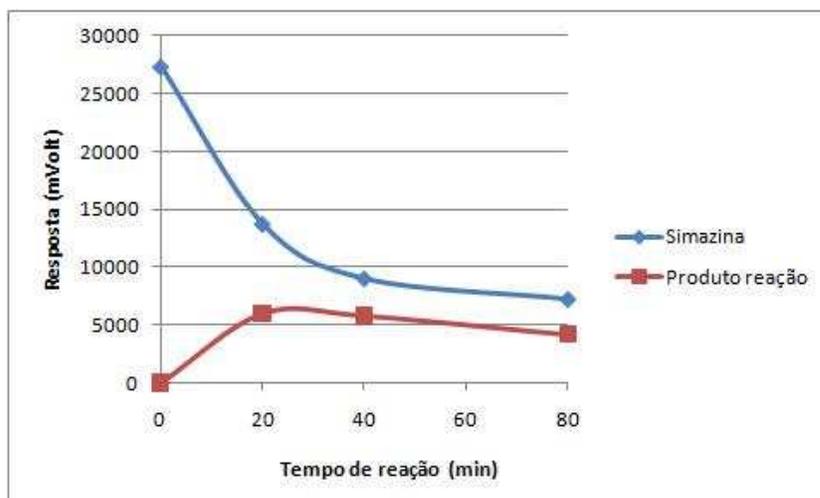


Figura 33. Gráfico da concentração da simazina em função do tempo de uma reação com 0,37 μmol de substrato, 1,51 μmol de Ru(OCTTPP) e 1197,9 μmol de H_2O_2 .

Devido à grande proporção volumétrica de oxidante utilizado (500 μL , em média), foi levantada a possibilidade de estar ocorrendo diluição considerável do herbicida pela solução de peróxido de hidrogênio que é adicionada progressivamente na reação, influenciando na concentração do substrato ao final de reação, portanto, com a finalidade de elucidação, foram comparadas reações em condições semelhantes, com adição progressiva a cada 10 min. e adição em uma única dose do oxidante. A Tabela 23 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 23. Eficiências de degradação dos herbicidas com adição em dose única e progressiva do oxidante.

Porfirina	Substrato	Eficiência média (%)	Volume do oxidante (μL)	Tempo médio de reação (min)
Rutênio	Simazina	33	500 (doses progressivas)	120
	Simazina	35	600 (única dose)	120
	Atrazina	37	500 (doses progressivas)	100
	Atrazina	33	500 (única dose)	120

Os rendimentos das reações estiveram bastante próximos, variando entre 33 e 37%, não evidenciando uma influência notável na concentração final do herbicida, entretanto, para manter a garantia da validade dos resultados, as reações passaram a ser efetuadas com adição em dose única do oxidante.

5.5.4. Análises cromatográficas - 3ª Etapa

Na 2ª e 3ª etapa, as reações com a rutêniooporfirina foram priorizadas devido o baixo rendimento das reações com a porfirina de ferro na 1ª etapa. Entretanto, as porfirinas do metal ferro, são de uso mais favorável em termos ambientais, se comparado com o metal rutênio uma vez que o ferro se oxida com mais facilidade, já o rutênio não é afetado pela água, ar e ácidos (Kenneth Barbalace, 2011), por isso, as reações com a porfirina de ferro foram retomadas na 3ª etapa.

Nessa 3ª etapa as reações com a Ru(OCTTPP) e o herbicida atrazina obtiveram melhores rendimentos, 56-67 %, em comparação aos rendimentos com o herbicida simazina, 16-29 %. As reações com a Fe(FTTPCI) e o herbicida simazina obtiveram rendimento médio de 61%, compatível com os rendimentos obtidos na 1ª e 2ª etapas, com a Ru(OCTTPP). As reações foram mais lentas, nessa etapa, necessitando, em alguns casos, do quádruplo do tempo das reações da 1ª e 2ª etapas para a degradação total das metaloporfirinas (Tabela 24).

Tabela 24. Eficiências de degradação dos herbicidas Atrazina e Simazina – 3ª Etapa.

Porfirina	Substrato	Eficiência média (%)	Volume do oxidante (µL)	Tempo médio de reação (min)	Proporção molar ⁽¹⁾
Rutênio	Simazina	29	600	160	1:4:4851
	Atrazina	56	600	360	1:4,4:5211
	Atrazina	20	100	360	1:4,4:869
	Mix	16	600	360	1:4:4851
Atrazina	67	1:4,4:5211			
Ferro	Simazina	61	600	270	1:2,5:4851
	Simazina	1,7	50	1440	1:2,5:404
	Mix	24	400	100	1:2,5:3234
	Atrazina	20			1:2,7:3473

(1): proporção molar substrato/catalisador/oxidante.

As reações com a porfirina de ferro e o herbicida simazina, e a porfirina de rutênio e atrazina foram repetidas utilizando proporções menores de oxidantes, para verificar-se a influência da proporção de oxidante usada, nos rendimentos das reações, assim como na degradação dos catalisadores metaloporfirínicos. Foram realizadas reações com volumes menores de oxidante, 50 μL na oxidação da atrazina com Ru(OCTTPP) e 100 μL na oxidação da simazina com Fe(FTTPCl). Com a redução da proporção de oxidante para 50 μL , a metaloporfirina foi degradada mais lentamente, porém o rendimento da reação diminuiu bastante, 1,7%. Já nas reações com 100 μL de oxidante, a metaloporfirina continuou sendo degradada na mesma velocidade e notou-se queda do rendimento da reação (Tabela 24).

As reações com a Fe(FTTPCl) e o herbicida simazina continuaram sendo monitoradas no cromatógrafo por 24 horas, para verificar se ainda havia atividade reacional mesmo sem a ação catalítica da porfirina degradada em apenas 40 min. de reação. Foi observado que, apesar da degradação total da Fe(FTTPCl), houve ligeira queda na concentração do herbicida, tendendo a valor constante, evidenciando que este comportamento atingiu estado estacionário das medidas experimentais (Tabela 25 e Figura 34).

Tabela 25. Eficiências de degradação do herbicida Simazina – 3ª Etapa.

Porfirina	Substrato	Eficiência média (%)	Volume do oxidante (μL)	Tempo médio de reação (min)
Ferro	Simazina	60	600	300
	Simazina	66	600	1440

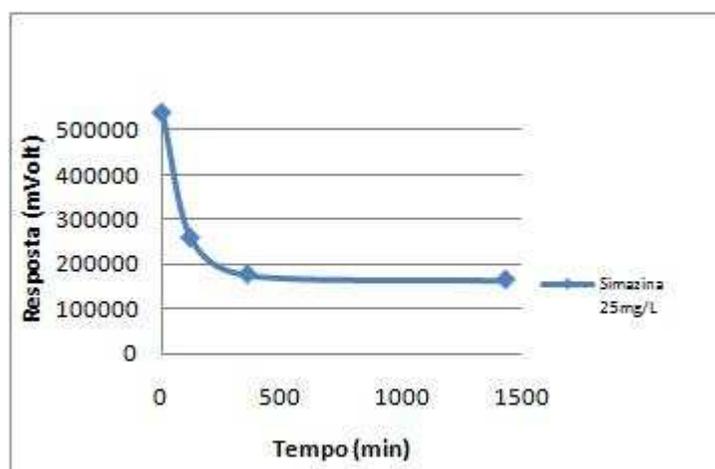


Figura 34. Gráfico da concentração em função do tempo de uma reação de simazina com Fe(FTTPCl) monitorada por 24 horas no cromatógrafo.

5.5.5. Análises espectrofotométricas

Os resultados das análises espectrofotométricas mantiveram repetibilidade nas três etapas de reações.

A cada intervalo de tempo foram tirados espectro das reações para o monitoramento do comportamento das metaloporfirinas. As Figuras 35, 36 e 37 apresentam os espectros de monitoramento de uma reação com o herbicida simazina e a porfirina de ferro, que obteve aproximadamente 67% de rendimento de degradação da simazina em 180 minutos de reação.

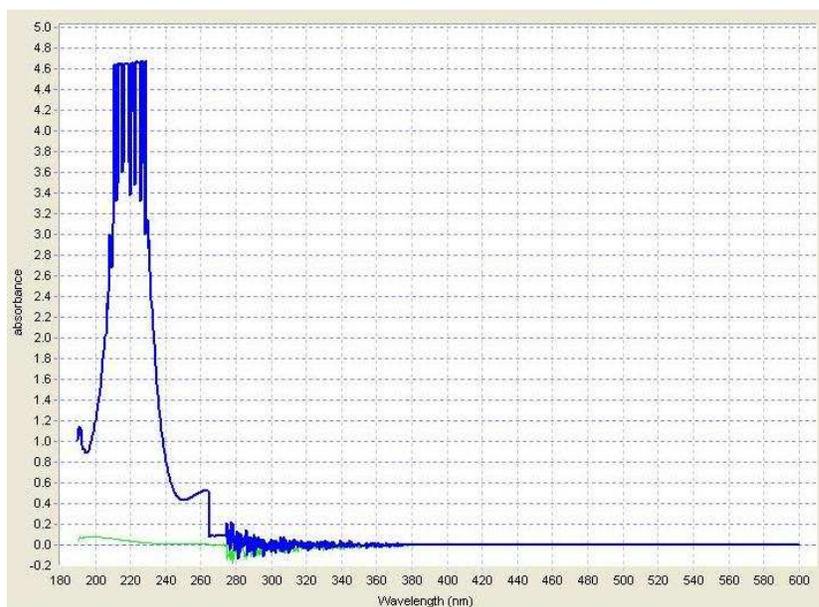


Figura 35. Espectro do herbicida simazina (0,37 μmol).

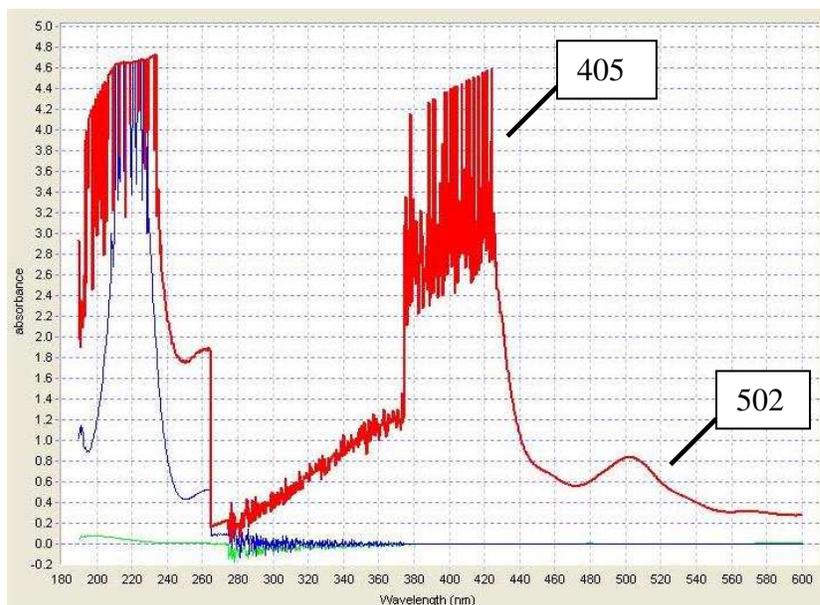


Figura 36. Espectro da Fe(FTTPCl) 0,94 μmol, tempo inicial de reação.

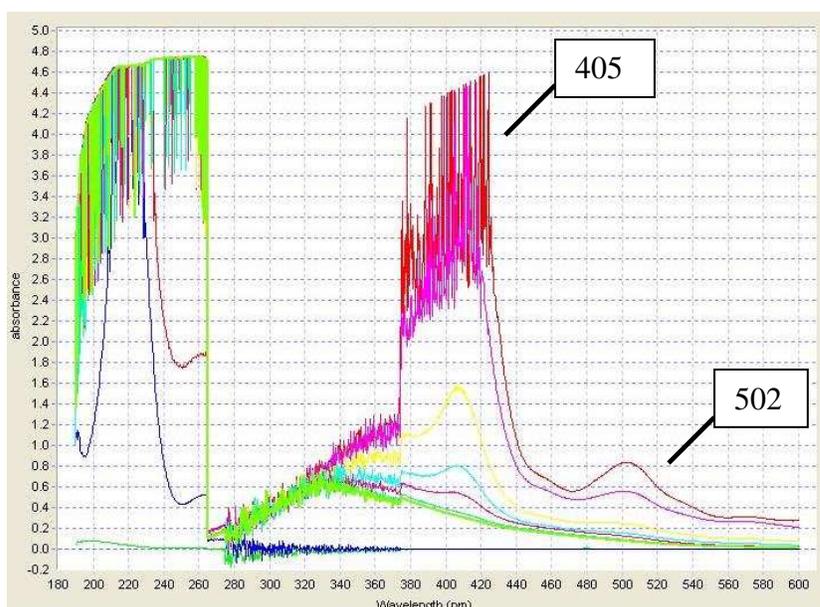


Figura 37. Espectros de 0 a 120 min. de uma reação com SIM + Fe(FTTPCl) + 600 μL H₂O₂.

O espectro da Fe(FTTPCl) possui 2 bandas que a caracterizam nos comprimentos de onda 405 e 502 nm, conforme catalogado no ALDRICH (1997). Com o decorrer da reação há redução da absorbância dessas bandas, as quais se aproximam da linha de base ao final da reação, evidenciando a degradação da metaloporfirina pelo peróxido de hidrogênio.

A velocidade de degradação da metaloporfirina varia de acordo com a proporção de oxidante utilizada na reação. Em reações em que a proporção de oxidante foi maior, 600 μL , houve degradação mais rápida do catalisador, entre 30 e 60 min. de reação, enquanto que em reações com apenas 50 μL de oxidante a degradação completa do catalisador deu-se com mais de 240 min. de reação, conforme ilustra a Figura 38.

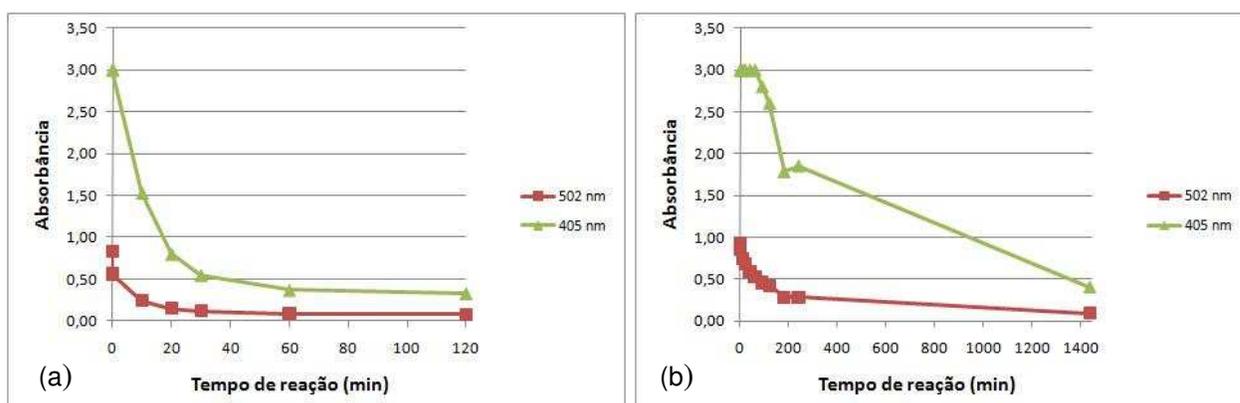


Figura 38. (a): Absorbância em função do tempo de reação de SIM + Fe(FTTPCI) + 600 μL de H_2O_2 , com 60 min e (b): Absorbância em função do tempo de reação de SIM + Fe(FTTPCI) + 50 μL de H_2O_2 , com mais de 240 min.

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam os espectros de monitoramento de uma reação com a mistura dos herbicidas, Atrazina e Simazina, e a porfirina de Rutênio, que obteve aproximadamente 35% de rendimento para os dois herbicidas em 120 minutos de reação.

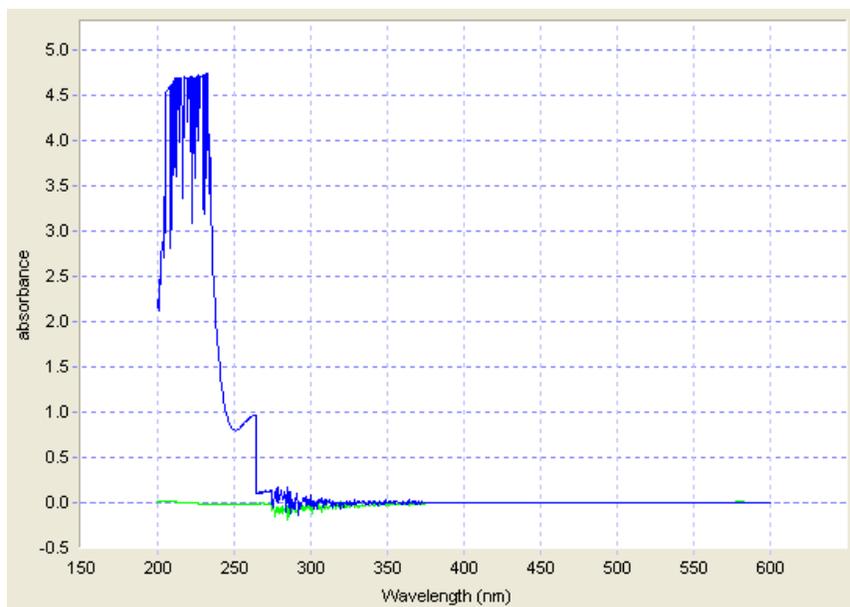


Figura 39. Espectro da mistura de herbicidas (SIM+ATR) a 25 mg/L.

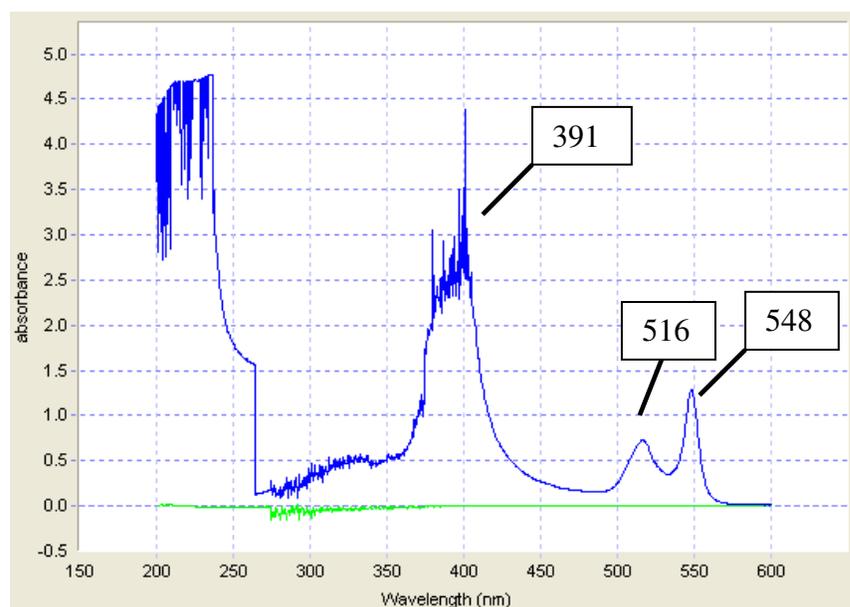


Figura 40. Espectro da Ru(OCTTPP) 151 μmol , tempo inicial da reação.

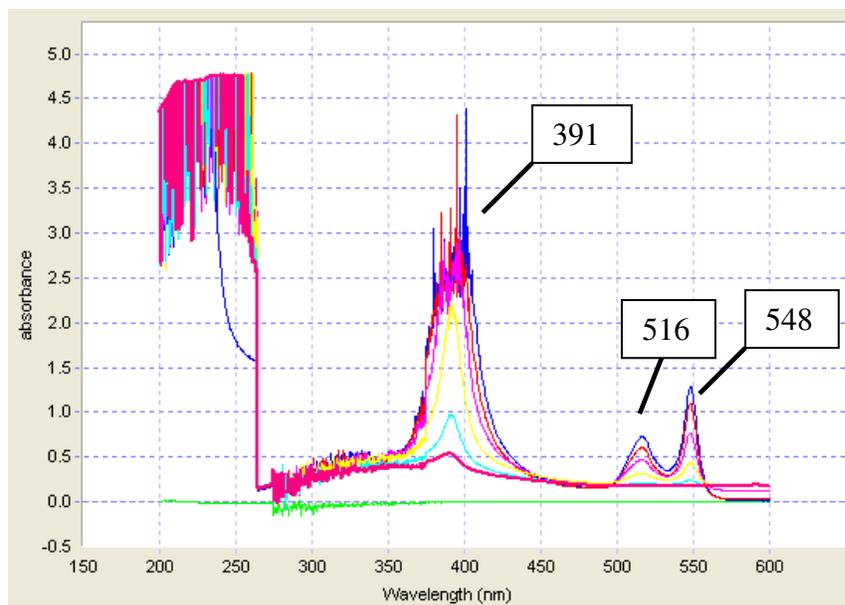


Figura 41. Espectros de 0 a 120 min de uma reação com ATR + SIM + Ru(OCTTPP) + H₂O₂.

Pode-se observar que o espectro da Ru(OCTTPP) possui 3 bandas que a caracterizam nos comprimentos de onda 391, 516 e 548 nm. Com o decorrer da reação há redução da absorvância dessas bandas, as quais se aproximam da linha de base ao final da reação, evidenciando a degradação da metaloporfirina.

Foi observado que a degradação da Ru(OCTTPP) dá-se em velocidades diferentes em meio a substratos diferentes, mesmo com condições semelhantes de reação. A Ru(OCTTPP) é degradada mais lentamente em meio ao substrato com mistura dos herbicidas e mais rapidamente em meio aos substratos dos herbicidas separados, conforme apresentam a Figura 42.

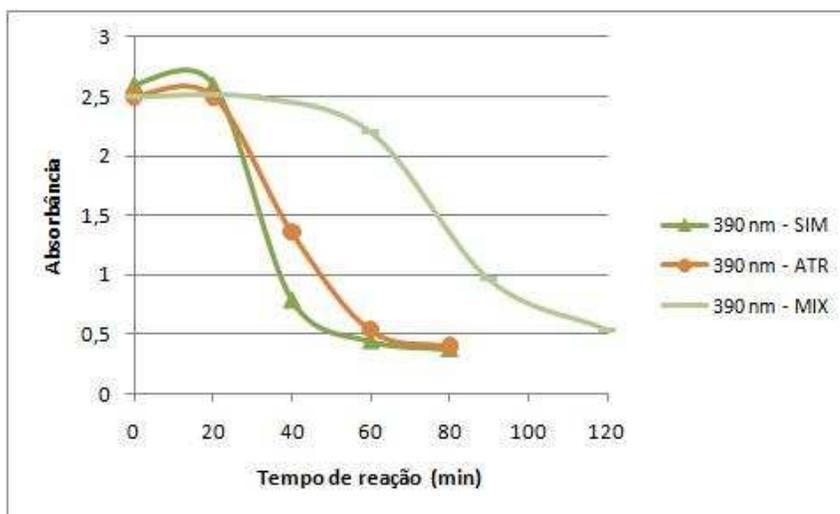


Figura 42. Velocidade de degradação da rutênio porfirina em reações com os herbicidas em mistura e separados.

Em reações em que os substratos foram os herbicidas Atrazina e Simazina em separados houve degradação mais rápida do catalisador, em 60 min. de reação, enquanto que em reações com a mistura dos herbicidas a degradação completa do catalisador deu-se com 120 min. de reação, pois, nesse último caso, o catalisador compete pelo oxidante com dois herbicidas diferentes.

A Fe(FTTPCl) é degradada pelo oxidante em menor tempo de reação que a Ru(OCTTPP), a Fe(FTTPCl) foi degradada com 20 min. de reação e a Ru(OCTTPP) com 100 min. de reação (Figura 23). A competição pelo oxidante entre a porfirina de ferro e o substrato orgânico é maior do que entre a porfirina de rutênio e o substrato.

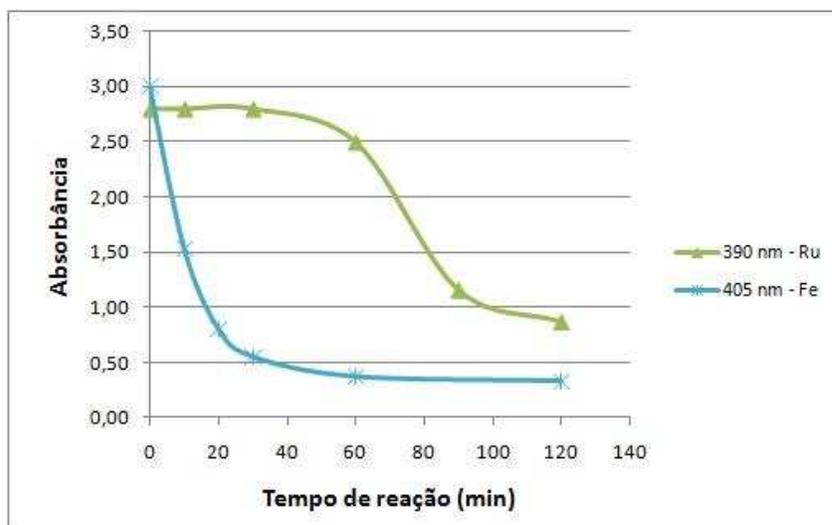


Figura 43. Comparação entre os tempos de degradação da Fe(FTTPCl) e da Ru(OCTTPP) em condições semelhantes de reação.

Os rendimentos das reações de oxidação das triazinas com H_2O_2 e catalisadas pelas metaloporfirinas de ferro (Fe(FTTPCl)) e rutênio (Ru(OCTTPP)), variaram de acordo com as condições de reações para a simazina de 9% a 74% e para a atrazina de 12% a 67%, utilizando a Ru(OCTTPP), sendo que para a Fe(FTTPCl) foram de 1,7% a 66% para a simazina, enquanto que para a atrazina foram de 20%.

6. CONCLUSÕES

6.1. Gestão dos resíduos químicos da FT

O diagnóstico quantitativo e qualitativo dos resíduos da FT, além de fornecer dados para o histórico de geração, confirmaram o perfil de geração de instituições de ensino, pesquisa e extensão, perfil este de grande diversidade de resíduos gerados principalmente os resíduos provenientes do setor de pesquisa.

Em alguns laboratórios da Unidade já havia a prática de ações de gerenciamento e minimização da quantidade de resíduos gerados, contudo, após a divulgação da implantação do Plano de Gestão de Resíduos da FT, houve maior preocupação e contribuição da comunidade acadêmica usuária do laboratório para o funcionamento do Plano de Gestão, principalmente após o oferecimento do curso de capacitação, este fato foi observado pela redução da quantidade de resíduos gerados e pela procura ao grupo gestor da FT pelos usuários dos laboratórios para esclarecer dúvidas sobre segregação, acondicionamento e rotulagem dos resíduos.

A colaboração de toda a comunidade acadêmica é imprescindível para a implantação e bom funcionamento do Plano de Gestão dos Resíduos Químicos da FT.

6.2. Oxidação de resíduos de herbicidas

Os rendimentos das reações de oxidação das triazinas com H_2O_2 e catalisadas pelas metaloporfirinas de ferro (Fe(FTTPCl)) e rutênio (Ru(OCTTPP)), variaram de acordo com as condições de reações para a simazina de 9% a 74% e para a atrazina de 12% a 67%, utilizando a Ru(OCTTPP), sendo que para a Fe(FTTPCl) foram de 1,7% a 66% para a simazina e 20% para a atrazina. A degradação dos herbicidas foi confirmada pelo surgimento de novos picos no decorrer da reação, referentes aos subprodutos das reações.

A estabilidade da Fe(FTTPCl) dá-se em tempo reduzido que a Ru(OCTTPP).

Foi observado um efeito seletivo da ação de degradação dos herbicidas devido às diferenças entre os rendimentos das reações com os herbicidas separados e em mistura. Houve prioridade de degradação dos herbicidas separados em comparação com a mistura, embora a estabilidade do catalisador tenha sido maior com substrato misto.

A redução da proporção de oxidante aumenta a estabilidade do catalisador, porém reduz a oxidação dos herbicidas (substrato).

7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade futura do presente projeto de pesquisa recomenda-se que sejam realizadas as seguintes ações:

- Realização das reações com o próprio resíduo de herbicida triazínicos gerados no Laboratório de Cromatografia como as extrações realizadas, para verificação da influência de possíveis substâncias interferentes presentes nos resíduos gerados.
- Identificação dos subprodutos das reações de oxidação dos herbicidas através de técnicas analíticas avançadas como a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS/MS). A identificação dos produtos intermediários permitirá a elucidação dos mecanismos de reações de oxidação das triazinas.
- Otimização da escolha dos resíduos a serem submetidos aos estudos de tecnologias de tratamento.
- Estudo de outros processos de oxidação como os sistemas que aplicam luz UV, ozonização ou processo fenton, que podem ser menos agressivos em termos ambientais se comparados aos catalisadores metaloporfirínicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11175**: Incineração de resíduos sólidos perigosos – Padrões de desempenho - procedimento. 1990.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 - Resíduos Sólidos - Classificação**. 2004.

AFONSO, J. C.; SILVEIRA, J.A .; OLIVEIRA, A. S. Análise sistemática de reagentes e resíduos sem identificação. **Química Nova**, Vol.28, No. 1, 157-165, 2005.

ALBERGUINI, L. B. A.; SILVA, L. C.; REZENDE, M. O. O. Laboratório de Resíduos Químicos do Campus USP - São Carlos - Resultados da Experiência Pioneira em Gestão e Gerenciamento de Resíduos Químicos em um Campus Universitário. **Química Nova**, Vol. 26, Nº. 2, 291-295. 2003.

ALDRICH. **Catalog Handbook of Fine Chemicals**. USA. 1996-1997.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20^a Ed. New York, 1998.

ASHBROOK, P. C.; REINHARDT, P. A. Hazardous wastes in academia: Colleges and universities are trying to develop ways to manage hazardous wastes. **Environmental Science Technology**, Vol.19, No.12, p.1150-1155, 1985.

BALCI, B.; OTURAN, N.; CHERRIER R.; OTURAN, N. A. Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. **Water Research**, 43, 1924-1934, 2009.

BARBOSA, D. P. *et al.* Gerenciamento de Resíduos dos Laboratórios do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro como um Projeto Educacional e Ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Vol.8. No 3. 114-119. 2003.

BENDASSOLI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. **Química Nova**. Vol. 25, No. 4, 578-581, 2003.

CASSIANO, N. M.; BARREIROS, J. C.; MARTINS, L. R. R.; OLIVEIRA, R. V.; CASS, Q. B. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, Vol. 32, No. 4, 1021-1030, 2009.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO M. C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTÁCIO, A. S. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, V. 164, 609-614, 2009.

CHU, W.; CHAN K. H.; GRAHAM, N. J. D. Enhancement of ozone oxidation and its associated processes in the presence of surfactant: Degradation of atrazine. **Chemosphere**, 64, 931-936, 2006.

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

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N°316, de 29 de Outubro de 2002**. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N°357 de 17 de Março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CUNHA, C. J. O Programa de Gerenciamento dos Resíduos Laboratoriais do Depto de Química da UFPR. **Química Nova**, Vol. 24, No. 3, 424-427, 2001.

DALLAGO, R. M.; DI LUCCIO, M.; GOLUNSKI, C.; BATISTELLA, L. Extração e recuperação de prata e mercúrio em efluentes gerados na determinação de DQO empregando métodos físico-químicos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol. 13, No. 2, 121-125, abr/jun 2008.

EURACHEM/CITAC. **Guide Traceability in Chemical Measurements. A guide to achieving comparable measurement results**. 2003.

FERREIRA, V. F. Alguns aspectos sobre a secagem dos principais solventes orgânicos. **Química Nova**, Vol.15, No. 4, 348-350, 1992.

GABERLLINI, G. S.; *et al.* Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. **Química Nova**, Vol. 30, No. 8, 2025-2034, 2007.

GERBASE, A. E.; GREGÓRIO, J. R.; CALVETE T. Gerenciamento dos resíduos da disciplina Química Inorgânica II do curso de Química da Universidade do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, Vol.29, No. 2, 397-403, 2006.

GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLI, J. A. Avaliação das técnicas de precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório. **Química Nova**, Vol. 31, No. 3, 676-679, 2008.

GOBBI, M. A.; SIMÕES, F. A.; IKEDA, E.; BARROS, C. J.; LOPES, N. B.; VIDA J. B.; VALENTINI, S. R.; BARBOSA W. D. Próresíduos – Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos, Biológicos e Radioativos da UEM. **Arq. Apadec**, 8(supl.), (692-697), Maio, 2004.

GOTARDO, M. C. A. F.; MORAES, L. A. B.; ASSIS M. D.; Metalloporphirins as biomimético models for cytochrome P-450 in the oxidation of Atrazine. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 54, (10011-10018) 2006.

GROOVES, J. T.; NEMO, T. E.; MYERS, R. S. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfers from iodosylbenzene. **Journal of the American Chemical**. 101:4, 1032-1033, 1979.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª Ed. Editora LTC. 862 p. Rio de Janeiro, 2001.

HÉQUET, V.; LE CLOIREC, P.; GONZALES, C.; MEUNIER, B. Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes. **Chemosphere**, 41, 379-386, 2000.

IMBROISI, 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. Gestão de resíduos químicos em universidades: Universidade de Brasília em foco. **Química Nova**, vol. 29, No. 2, 404-409, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. **DQO-CGCRE-008**. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. 2007.

INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION – ISO. **IEC 17025**: General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories. 2005.

JARDIM, W. F. Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratórios de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, vol.21, No 5. 1998.

JARDIM, W. F. **Gerenciamento de Resíduos Químicos**. IQ - LQA - UNICAMP. Campinas, SP, 2001.

JIANG, H.; ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment Technologies. **Water research**. 40, 1657-1667, 2006.

KENNETH BARBALACE. **Periodic Table of Elements - Ruthenium - Ru**. EnvironmentalChemistry.com. 1995 - 2011. Disponível em: <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Ru.html>. Acessado em: 1/4/2011.

KENNETH BARBALACE. **Periodic Table of Elements - Iron - Fe**. EnvironmentalChemistry.com. 1995 - 2011. Disponível em: <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Fe.html>. Acessado em: 1/4/2011.

LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**. Vol. 93, 671-698, 1993.

MANSUY, D. A brief history of the contribution of metalloporphyrins models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis. **C. R. Chimie**, 10, 392-413, 2007.

MEDEIROS, M. A. C.; CHEQUE JR., J.; ALBUQUERQUE, J. F.; SOBRINHO, G. D.; VENDEMIATTI, J. A. S.; CRUZ, S. R.; CARVALHO, R. P.; SANTOS, F. F. S.; CARDOZO, F. C. S. **Desenvolvimento e Implantação de um Plano de Gestão para os resíduos Químicos de Universidade: Laboratórios de Ensino, Pesquisa e Extensão do CESET-UNICAMP**. Menção honrosa obtida no Prêmio Gestão Ambiental da UNICAMP, 2008.

MEDEIROS, M. A. C.; SANTOS, F. F. S.; BEDA, C. F.; SILVA, M. D.; CRUZ, L. M. O. **Monitoring of triazine herbicides in surface water, and soil samples from sugarcane agriculture region-Brazil by Gas Chromatography: The influence of many years of triazine herbicide application**. In: 3th International Workshop on Crop Protection Chemistry in Latin America. IUPAC, Rio de Janeiro. 2009.

MEUNIER, B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. **Chem. Rev.** 92, 1411-1456, 1992.

MICARONI, R. C. C. M.; **Gestão de Resíduos em Laboratórios de Instituto de Química da Unicamp**. Tese de doutorado. Instituto de Química – UNICAMP. Campinas, 2002.

MIN, G.; WANG, S.; ZHU, H.; FANG, G.; ZHANG, Y. Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents for determination of atrazina and its principal metabolites in water and soil samples by gas chromatography-mass spectrometry. **Science of the Total Environment**. 396, 79-85, 2008.

MIRANDA, J. T. G.; **Degradação do herbicida atrazina via processos avançados de oxidação**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2003.

NELKENBAUN E.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. Reductive dechlorination of atrazine catalyzed by metalloporphyrins. **Chemosphere**. V. 75, 48-55, 2009.

NOLASCO, F. R. et al. Implantação de Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos Laboratoriais em Universidades: Análise Crítica e Recomendações. **Revista Eng. Sanitária e Ambiental**. Vol. 11, No 2, p. 118-124, Abr/Jun, 2006.

REBELO, S. L. H.; PEREIRA, M. M.; MONSANTO, P. V.; BURROWS, H. D. Catalytic oxidative degradation of s-triazine and phenoxyalkanoic acid based herbicides with metalloporphyrins and hydrogen peroxide: Identifications of two distinct reactions schemes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 297, 35-43, 2009.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.

ROJAS, F. S.; OJEDA, C. B. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004-2008. A review. **Analytica Chimica Acta**, 635, 22-44, 2009.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. **Journal of Chromatography A**. 885, 217-236, 2000.

SANTOS, F. F. S. ; SILVA, M. D. ; MEDEIROS, M. A. C. Determinação dos herbicidas atrazina e simazina em águas superficiais da Represa Morro Azul-Município de Iracemápolis por cromatografia gasosa via detector de captura de elétrons. **HOLOS Environment** (Online), v. 8, p. 1- 4, 2008.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto No. 8468, de 8 de Setembro de 1976**. Aprova o Regulamento da Lei n. 997, de 31 de Maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente.

TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos e Águas Servidas nos Laboratórios de Ensino e Pesquisa no CENA/USP. **Química Nova**, Vol. 28, No. 4, 732-738, 2005.

VIANA, F. N. M.; TEIXEIRA, P. F. **Monitoramento e adequação da implantação do plano de gerenciamento de resíduos de serviço de saúde do hospital regional de Sobradinho**. Projeto de Especialização. Universidade de Brasília - Faculdade de Ciências da Saúde. Especialização em Farmácia Hospitalar. Brasília, 2006.

VINHADO, F. S. **Modelos químicos do citocromo P-450: Oxigenação de ligações C-H de alcanos catalisados por metaloporfirinas sintéticas**. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciência e Letras de Ribeirão Preto - USP. 2005.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6ª Ed. Editora LTC. 462p. Rio de Janeiro, 2002.

ZANCANARO JR., O. Procedimentos em segurança química – Destinação adequada aos reagentes vencidos. **Jornal da ANBio**. Ano 2. No. 7. RJ. 2002.

ANEXO A – Oficialização do Plano de Gestão de Resíduos da FT

OFICIALIZAÇÃO DO PLANO DE GESTÃO DE RESÍDUOS DA FT

1. Sobre a responsabilidade sob os resíduos gerados nos laboratórios da FT

Os laboratórios da FT são geradores de resíduos provenientes do departamento didático, departamento de pesquisa e departamento de extensão e prestação de serviços. Os diferentes departamentos, sendo responsáveis pelo resíduo que geram, respondem pelo seu gerenciamento, desde a geração até o descarte final, ficando os custos referentes às etapas do gerenciamento (tratamento, armazenamento, transporte) sob responsabilidade de cada departamento gerador.

Em todo laboratório da FT deverá haver pessoal capacitado que responda pelos resíduos gerados nos setores existentes, conforme fluxograma da Figura 1.

1.1. Setor didático.

Para o setor didático deverá haver um Funcionário ligado ao Laboratório gerador de resíduos, um Professor responsável pela disciplina para responderem pelo gerenciamento dos resíduos e um aluno bolsista do programa bolsa-trabalho SAE-UNICAMP para auxiliar nas atividades.

1.2. Setor de pesquisa.

Para o setor didático deverá haver um Funcionário ligado ao Laboratório gerador de resíduos, um Professor responsável pelo projeto de pesquisa para responderem pelo gerenciamento dos resíduos e um aluno bolsista do programa bolsa-trabalho SAE-UNICAMP para auxiliar nas atividades.

1.3. Setor de extensão e prestação de serviços.

Para o setor didático deverá haver um Funcionário ligado ao Laboratório gerador de resíduos, um Professor responsável pelas atividades de projeto de extensão(quando houver) para responderem pelo gerenciamento dos resíduos e um aluno bolsista do programa bolsa-trabalho SAE-UNICAMP para auxiliar nas atividades.

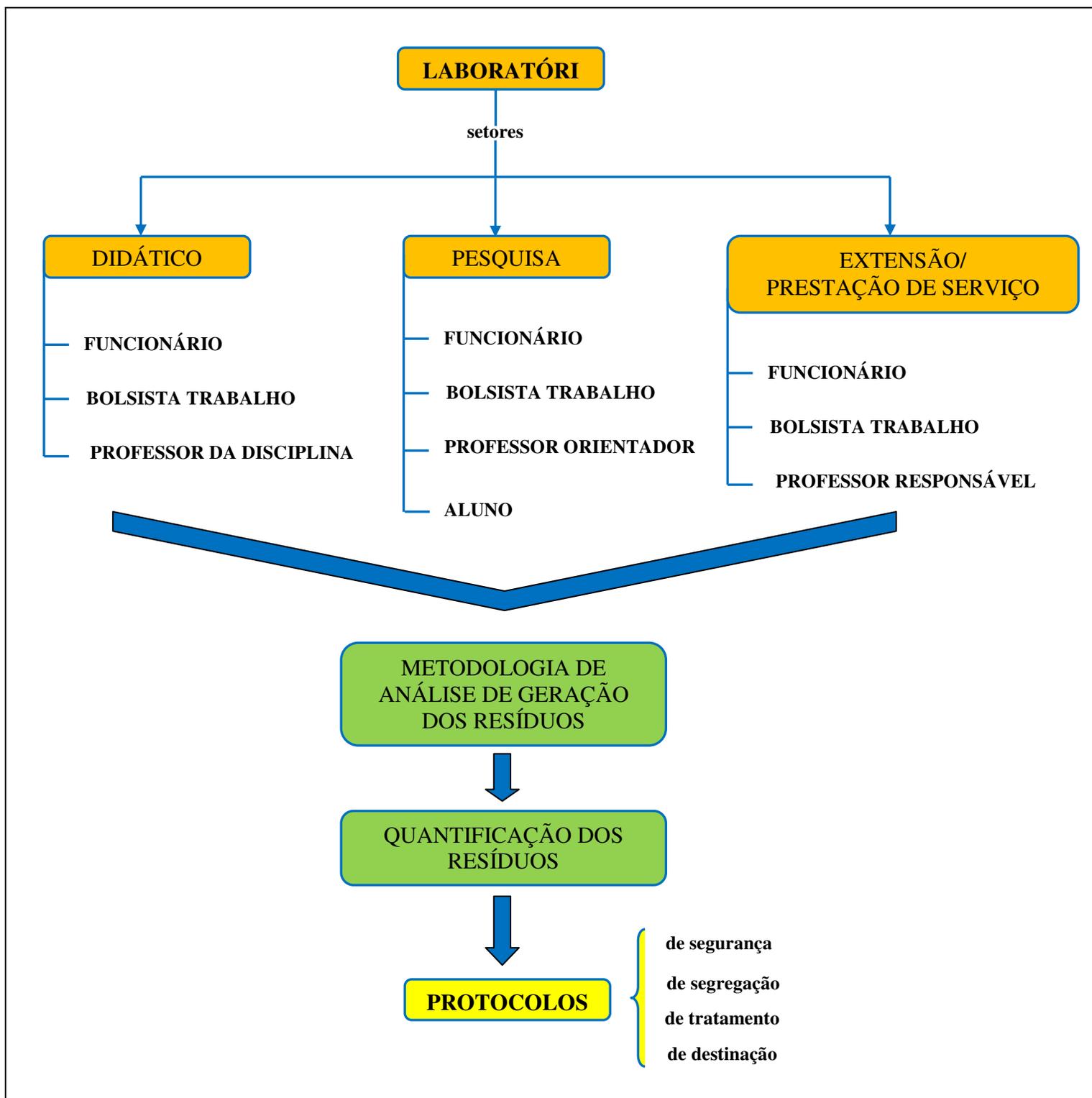


Figura 44. Fluxograma das atribuições dos setores didático, de pesquisa, de extensão e prestação de serviço da FT.

1.4. Etapas de gerenciamento efetuadas pelos setores

Cabe à cada setor dos laboratórios da FT efetuar as seguintes etapas de gerenciamento dos resíduos:

- Segregação,
- Acondicionamento,
- Identificação,
- Tratamento prévio (neutralização de pH e precipitação de resíduos metálicos aquosos).

Os responsáveis pelo gerenciamento dos resíduos de cada departamento, serão responsáveis pela elaboração da proposta de metodologias para a análise e quantificação dos resíduos, assim como de procedimentos de segurança, de segregação, de tratamento e de destinação específicos para cada resíduo que gera.

Os protocolos de segurança podem ser obtidos das FISPQ – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – dos produtos químicos que compõe o resíduo. As FISPQ podem ser obtidas pela CETESB (http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/produto_consulta.asp) ou pelo fabricante (Ecibra, Synth, entre outros). Para os procedimentos de segregação e segurança deve ser consultada a lista de incompatibilidades dos produtos químicos que compõe os resíduos (Tabela 1).

Tabela 26. Lista de incompatibilidade entre produtos químicos

SUBSTÂNCIAS	INCOMPATÍVEL COM
Acetileno	Cloro, bromo, flúor, cobre, prata, mercúrio
Ácido Acético	Óxido de cromo IV, ácido nítrico, ácido perclórico, peróxidos, permanganato, anilina, líquidos e gases combustíveis.
Ácido Nítrico	Ácido acético, anilina, líquido e gases combustíveis
Cianetos	Ácidos
Cobre	Acetileno, peróxido de hidrogênio
Cromo IV Óxido	Ácido acético, naftaleno, glicerina, líquidos combustíveis.
Hidrocarbonetos	Flúor, cloro, bromo, peróxido de sódio
Hidrogênio Peróxido	Cobre, cromo, ferro, álcoois, acetonas, substâncias combustíveis
Mercúrio	Acetileno, amoníaco

Fonte: <http://www.cgu.unicamp.br/gestaoambiental/residuos>

2. Transferência de resíduos ao abrigo externo

2.1. Solicitação de transferência de resíduos

Os responsáveis pelo gerenciamento dos resíduos em cada setor, depois de efetuada as etapas do gerenciamento que lhes cabem, deverão solicitar ao Grupo Gestor de Resíduos (GGR) da FT a retirada dos resíduos para armazenamento no abrigo externo da FT.

2.2. Atribuições de responsabilidades para a transferência de resíduos

A retirada dos resíduos é de responsabilidade do GGR da FT que O grupo fará as vistorias para a verificação da adequação das condições dos resíduos para transferência ao abrigo. Apenas serão retirados os resíduos devidamente rotulados, neutralizados, segregados e armazenados em recipiente adequado. O GGR da FT será responsável pelo registro de entrada e saída de todos os resíduos armazenados no abrigo externo.

2.3. Condições adequadas para a transferência dos resíduos ao abrigo

O atendimento às condições adequadas para a transferência dos resíduos é de responsabilidade do setor gerador, cabendo ao GGR da FT apenas a fiscalização das condições.

2.3.1. Condições do recipiente para acondicionamento

O recipiente para o acondicionamento do resíduo deverá ser de material condizente com o resíduo que contém. A ANVISA - Resolução RDC 306/04 - apresenta uma tabela de compatibilidade entre resíduo e material do frasco de acondicionamento (Tabela 2). É importante ressaltar que a maioria dos produtos químicos é compatível com embalagens de vidro ou PEAD.

Tabela 27. Substâncias químicas incompatíveis com embalagens de Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Lista de algumas substâncias químicas que reagem com embalagens de PEAD		
Ácido butírico	Cloreto de tionila	o-diclorobenzeno
Ácido nítrico	Bromobenzeno	Óleo de canela
Ácidos concentrados	Cloreto de amila	Óleo de cedro
Bromo	Cloreto de vinilideno	p-diclorobenzeno
Bromofórmio	Cresol	Percloroetileno
Butadieno	Dietil benzeno	Solventes bromados e fluorados
Álcool benzílico	Dissulfeto de carbono	Solventes clorados
Anilina	Éter	Tolueno
Ciclohexano	Fenol/Clorofórmio	Tricloroeteno
Cloreto de etila, forma líquida	Nitrobenzeno	Xileno

Fonte: ANVISA Resolução RDC 306/04.

Os resíduos químicos deverão ser segredados em recipientes com volume máximo de **20 litros**.

No caso de resíduos líquidos deve-se atentar-se à vazamentos. Os frascos devem ser utilizados até **75%** da sua capacidade. O gargalo do frasco deve ser vedado com um **batoque** para evitar vazamentos. Os recipientes devem estar em **boas condições físicas**, sem rachaduras, trincas ou outras imperfeições que possam levar ao vazamento do resíduo durante o transporte.

2.3.2. Condições do rótulo

Os resíduos devem ser identificados com rótulo padrão disponibilizados pelo grupo gestor e, futuramente, no site do Programa de Gerenciamento de Resíduos.

Todos os campos do rótulo devem estar preenchidos, sem exceções.

Em caso de dúvida quanto ao preenchimento do rótulo deve-se consultar o grupo gestor da FT.

2.3.3. Condições do pH

O pH dos resíduos deve ser verificado anteriormente à transferência ao abrigo e neutralizado se necessário.

O pH de cada resíduo deverá estar compreendido entre a seguinte faixa:

$$6 < \text{pH} < 8$$

Em caso de dúvida quanto à verificação e neutralização do pH do resíduo o grupo gestor da FT deve ser procurado.

3. Orientações, informações e esclarecimento de dúvidas

É responsabilidade do GGR da FT informar e orientar os usuários e/ou responsáveis de todos os laboratórios quanto às etapas que lhes cabem e às normas de retirada dos resíduos.

Serão disponibilizados no site oficial da Faculdade de Tecnologia os rótulos-padrão, inventários-padrão e demais documentos necessários para o gerenciamento dos resíduos.

3.1. Contatos

Caso os responsáveis pelos resíduos gerados nos setores dos laboratórios necessitem de qualquer esclarecimento com relação a todo o processo, deverão entrar em contato com os seguintes membros do GGR da FT:

- Profa.Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros: mariaacm@ft.unicamp.br
- MSc. Anjaína Fernandes de Albuquerque: anjaina@ft.unicamp.br
- MSc. Geraldo Dagrone Sobrinho: geraldos@ft.unicamp.br
- MSc. Josiane Aparecida de Souza Vendemiatti: josiane@ft.unicamp.br
- Mestranda Flávia Ferreira S. Santos: flaviasantos85@yahoo.com.br

4. Referências bibliográficas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC No. 306 de 2004**. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. 2004.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Produtos Químicos**. Disponível em:

http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/produto_consulta.asp

CGU – Coordenadoria Geral da Universidade. Gestão Ambiental. **Gerenciamento de Resíduos**. Disponível em:

<http://www.cgu.unicamp.br/gestaoambiental/residuos>