



GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS NOS LABORATÓRIOS DA EMBRAPA AMAPÁ

Ailton Freitas Balieiro *FERREIRA*¹, Daniel Marcos de Freitas *ARAUJO*², Leandro Fernandes *DAMASCENO*²

¹UEAP/Embrapa Amapá (ailtonfreitas_ap@hotmail.com); ²Embrapa Amapá (leandro.damasceno@embrapa.br, daniel.araujo@embrapa.br)

RESUMO: Nos últimos anos vem se tornando cada vez mais comum a necessidade de adequar os laboratórios de pesquisa para o cumprimento da legislação ambiental. Em decorrência das características (inflamabilidade, corrosividade, toxicidade) dos diversos reagentes químicos empregados rotineiramente, os resíduos não devem ser liberados ao meio ambiente sem o devido tratamento. A Embrapa Amapá conta com três grandes blocos de laboratórios: (i) solos, alimentos, nutrição animal e micropropagação vegetal, (ii) aquicultura e pesca e (iii) proteção de plantas. Destes laboratórios, provém uma série de misturas residuais de análise de natureza orgânica e inorgânica. Como uma das principais medidas adotadas na empresa, destinou-se um laboratório independente dos demais para as práticas seguras de destinação e gerenciamento dos resíduos, o chamado GERELAB. Neste, incorporou-se diversas ações de gestão ambiental. Todos os resíduos de reagentes são segregados e acondicionados em frascos com identificação empregando o Diagrama de Hommel com as informações mais relevantes. Os principais métodos adotados para tratamento foram a neutralização de ácidos ou bases, a oxidorredução e a precipitação. O dicromato de sódio foi submetido a um tratamento com metabissulfito de sódio. O cianeto de potássio foi tratado com solução de hipoclorito de sódio 4%. O formol foi precipitado na forma de uma resina formol-formaldeído em meio ácido. Resíduos de análise ácidos são empregados na neutralização de bases e vice-versa. Na perspectiva de estarmos contribuindo para minimização dos impactos causados ao meio ambiente, nos últimos meses, grande parte de todo o volume armazenado foi submetido a tratamento químico antes da disposição final.

Palavras-chave: gerenciamento de resíduos de laboratório, cianeto de potássio, dicromato de sódio.

INTRODUÇÃO

As instituições de ensino e pesquisa realizam atividades de manuseio de substâncias químicas como parte de sua rotina. Muitos dos materiais empregados utilizados oferecem riscos em função da natureza dos reagentes. O emprego de substâncias químicas produz, de forma inevitável, uma série de resíduos com maior ou menor grau de complexidade de misturas, podendo causar riscos ao meio ambiente e por sua vez, à saúde pública. As principais características destes resíduos são: inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade (JARDIM, 1998; CUNHA, 2001).

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente nos direciona a incluir em nossa rotina de laboratório, práticas mais limpas e seguras. Como uma consequência direta deve-se sempre buscar alternativas para gestão de resíduos. Um programa de gerenciamento de resíduos deve ser iniciado através da colaboração dos usuários, cujo objetivo é minimizar a quantidade gerada de volume e concentração dos materiais empregados. Outra ação importante consiste em reutilizar soluções alcalinas para neutralizações de resíduos ácidos ou vice-versa. Este ato neutraliza a acidez ou basicidade e, além disso, é capaz de tornar inerte o produto que seria liberado na rede de esgoto (AFONSO et al, 2003; GIL et al, 2007, STIIRMER & ARRUDA, 2013).

Os métodos de tratamento de resíduos e rejeitos podem ser físicos, biológicos, térmicos e químicos. Os principais métodos físicos são a adsorção, destilação, filtração, evaporação e extração por solvente. Com relação aos métodos químicos pode-se citar a neutralização, precipitação, oxidorredução, troca iônica e os processos oxidativos avançados. Por outro lado, temos os processos



biológicos que incluem a biorremediação, bioacumulação e bioSORÇÃO. Finalmente, temos os métodos térmicos que consistem na incineração, combustão em fornos industriais, detonação e vitrificação (SILVA et al, 2014).

O método da neutralização consiste em aumentar ou reduzir o pH de forma que este atinja a faixa de 6 a 8 antes de ser descartada na rede de esgoto. Recomenda-se que após a neutralização, a solução apresente temperatura abaixo de 40°C e não contenha elementos de toxicidade elevada, tais como: Al^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , CN^- , Cr^{6+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , S^{2-} , Zn^{2+} . Os produtos de neutralização que contenham os ânions: acetatos, bicarbonatos, boratos, cloretos, fosfatos, nitratos, sulfatos, sulfitos e tetraboratos podem ser descartados normalmente. Adicionalmente, as soluções diluídas dos seguintes cátions podem ser liberadas sem oferecer riscos: amônio, cálcio, ferro, hidróxido, lítio, magnésio, potássio e sódio (SILVA et al, 2014).

O método da precipitação consiste na remoção de materiais químicos de elevada periculosidade através da formação de sais insolúveis. Dessa forma, os componentes iniciais são separados da fase aquosa por meio de uma filtração, cujos produtos depois de rotulados, podem ser encaminhados para aterros industriais. Este processo é geralmente empregado para destinação de soluções contendo arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio, prata e zinco (SILVA et al, 2014).

Outro método capaz de transformar materiais poluentes em espécies menos agressivas é a oxidorredução. As espécies envolvidas nesta transformação atuam com transferência de elétrons entre si. Os agentes oxidantes são as substâncias que provocam oxidação com autorredução e os agentes redutores provocam a redução sofrendo oxidação. Os principais agentes oxidantes são o hipoclorito de sódio (NaOCl), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permanganato de potássio ($KMnO_4$), persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$), clorato de sódio ($NaClO_3$), bromato de sódio ($NaBrO_3$) e iodato de sódio ($NaIO_3$), enquanto que sulfeto de sódio (Na_2S), bissulfito de sódio ($NaHSO_3$), sais de Fe^{2+} e metais alcalinos são agentes redutores. Estas práticas de oxidorredução são bastante empregadas para diminuição da toxicidade de cianetos transformando-os a cianatos e íons contendo cromo +6 (maior toxicidade) transformando-os em íons +3 (menor toxicidade), dentre outros exemplos (SILVA et al, 2014).

OBJETIVO

- (i) Levantamento dos passivos químicos;
- (ii) Revisão das metodologias para minimização de resíduos;
- (iii) Redução do volume gerado a partir de adaptações nas metodologias;
- (iv) Tratamento de resíduos para um despejo sem contaminação, avaliando as condições disponíveis;
- (v) Avaliar as possibilidades de descarte.

METODOLOGIA

Nossa proposta de gerenciamento de resíduos e passivos compreendeu algumas etapas as quais descrevemos a seguir (Figura 1):

Fase 1 – Realização de um inventário:

Com a finalidade de identificar os principais poluentes de cada laboratório e avaliar a situação dos passivos vencidos, realizou-se a contabilidade dos mesmos. Neste inventário listamos não somente o quantitativo de resíduos gerado, mas também, todos os reagentes vencidos. Nesta listagem foram incluídas as seguintes informações: reagente, marca, validade e quantidade. Com relação aos resíduos, foram elaborados rótulos de identificação, contendo as seguintes informações: análise proveniente, produto principal, produtos secundários, data e responsável. Os passivos representam todos os reagentes estocados na Unidade que estão fora da data de validade.

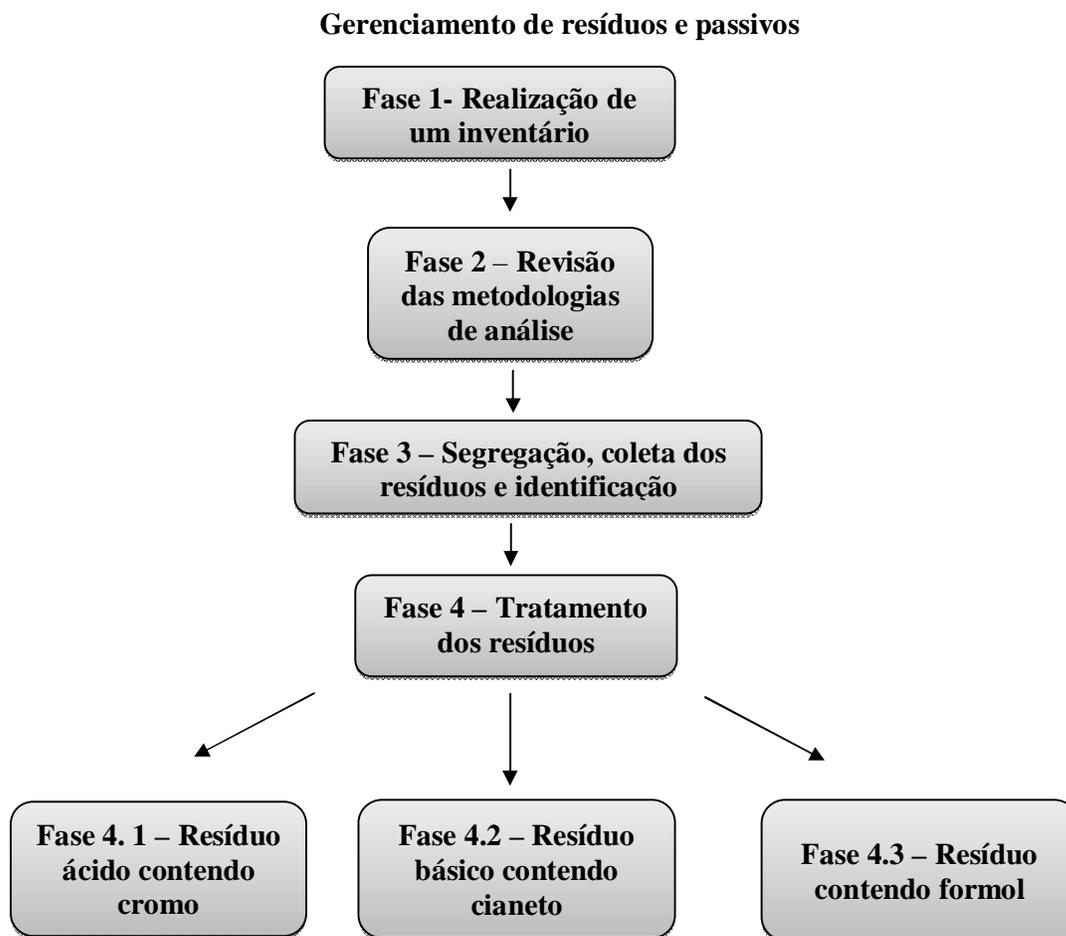


Figura 1 – Esquema para gerenciamento dos resíduos químicos na Embrapa Amapá

Fase 2 – Revisão das metodologias de análise:

Nesta fase, realizou-se uma revisão das metodologias a fim de se eliminar parte da fonte causadora dos principais resíduos. Um dos principais contaminantes gerados é o dicromato de sódio/potássio proveniente da análise de matéria orgânica em solo. Este método emprega dicromato de potássio em meio extremamente ácido para devida quantificação (Método Walkley-Black). Após o término da análise, é acumulado um volume em torno de 100 mL. A alternativa neste caso foi utilizar a metodologia espectrofotométrica de medição. Selecionou-se uma quantidade de amostras representativas contendo teores de matéria orgânica de 5 a 50 g/Kg e, foram realizadas leituras de absorvância para elaboração de uma equação de regressão linear (VAN RAIJ et al, 2001).

Fase 3 – Segregação, coleta dos resíduos e identificação:

A segregação dos reagentes passivos é feita de forma automática, uma vez que apresentam a integridade de informações em seus rótulos de origem, sendo transportados para local de acondicionamento diferenciado dos demais. Com relação aos resíduos de análises e outros procedimentos laboratoriais, foram realizadas ações de identificação e acondicionamento apropriado para grandes quantidades. Os rótulos utilizados foram elaborados segundo padrões reconhecidos internacionalmente, utilizando a simbologia Hommel. Esta fase compreende a segregação dos resíduos em função da natureza química em questão. Esta separação é iniciada no laboratório gerador do material. O acondicionamento é feito em bombonas de 5 L, sendo transportadas ao laboratório de Gerenciamento de Resíduos (GERELAB) após seu conteúdo atingir em torno de 80-90 % de capacidade.



Fase 4 – Tratamento dos resíduos:

Tratamento de resíduo ácido contendo cromo:

Neste método, adiciona-se metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) na solução residual até que Cr^{6+} seja reduzido totalmente a Cr^{3+} . Após a redução, acrescenta-se hidróxido de sódio (NaOH) até que a solução adquira pH igual a 10 ou até que a solução apresente um aspecto pastoso de tom verde claro. Posteriormente, a solução passa por um processo de repouso. Nesta etapa ocorre a formação de duas fases: o precipitado e o sobrenadante (AFONSO et al, 2003).

O precipitado é separado do sobrenadante por filtração, este último passa por um processo de neutralização com adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) até que o pH se iguale a 7. O sobrenadante devidamente neutralizado é despejado em outro recipiente para diluição de cerca de 20 vezes, antes de ser descartado.

O precipitado resultante do tratamento de Cromo (+6) é encaminhado para a etapa de secagem, com o auxílio de bandejas de vidro e/ou de alumínio, permanecendo na estufa a 100 °C até que a massa fique totalmente seca. Finalmente, os resíduos sólidos resultantes da etapa anterior são transferidos para embalagens apropriadas, devidamente identificadas para que possam ser encaminhados a uma disposição final (incineração).

Tratamento de resíduo ácido contendo cianeto:

Para o tratamento de cianetos empregou-se o método da Cloração Alcalina. Segundo Costa (1991), neste método os compostos contendo cianeto sofrem oxidação pela ação de cloro gasoso ou por compostos de cloro (hipocloritos). O tratamento empregado para esta classe de resíduos consiste pela ação de hipoclorito de sódio (NaOCl) por sua facilidade de emprego, execução e relativo baixo custo do reagente (SINBUATHONG et al, 2000).

O cianeto de potássio é proveniente da análise de cálcio e magnésio em solo. Em primeiro lugar, a solução contendo cianeto foi diluída para uma concentração de aproximadamente 2% p/v. Em seguida, adicionou-se lentamente e sob agitação solução de NaOH 10% p/v até pH = 10. Posteriormente, adiciona-se hipoclorito de sódio na concentração de 2,5% de cloro ativo empregando a seguinte proporção: para cada 50 mL de solução de cianeto adicionou-se lentamente 70 mL de NaOCl , tendo o cuidado de misturar bem a solução resultante e manter em repouso por pelo menos 1 hora.

Depois dessa adição, realizou-se um teste de detecção visual do cianeto residual. Transferiu-se 1 mL da mistura em um tubo de ensaio, acrescentando a ele duas gotas de solução 5% de sulfato ferroso. A seguir, foram adicionadas duas gotas de solução de cloreto férrico a 1%. Por último, adicionou-se algumas gotas de ácido clorídrico 6 M até pH ácido. A presença de cianeto na amostra é detectada através da formação de ferrocianeto férrico de sódio ($\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), precipitado de cor azul. A não ocorrência deste precipitado indica que a solução pode ser descartada, tendo o cuidado de realizar uma diluição de 20 vezes.

Tratamento de resíduo contendo formol:

O resíduo de formol é submetido a um tratamento para sua conversão em um polímero composto por unidades de formaldeído e uréia, o chamado PUF Poli-(Uréia-Formaldeído). O resíduo de formol foi submetido inicialmente a um tratamento com NaOH 10% e aquecido em banho-maria a 80°C durante 15 minutos. A mistura foi resfriada em banho de gelo e durante esta etapa tornou-se mais viscosa. O pH da solução foi neutralizado e novamente aquecido. Posteriormente, foram adicionadas algumas gotas de solução 30% de H_2SO_4 até que o material se tornasse consistente. O material resultante (fração sólida do polímero e parte aquosa) foi vertido em uma placa de petri e levado para secagem a 50°C para endurecimento da resina. Utilizou-se o teste de Tollens para verificar a existência do aldeído na amostra tratada. Duas gotas da amostra foram misturadas em 0,5 mL do reagente de Tollens. As amostras utilizadas foram: (i) solução de formol padrão a 37%, (ii) resíduo de formol a 5% e (iii) o resíduo tratado. Verificou-se a formação de um

espelho de prata na amostra contendo formol (DEMUNER et al, 2011; SOLOMONS & FRYHLE, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após contabilidade dos passivos químicos em nosso almoxarifado foi avaliada as possíveis maneiras de se aproveitar ao máximo este estoque, considerando a recuperação e reuso, o tratamento no GERELAB ou a destinação final (Figura 2).

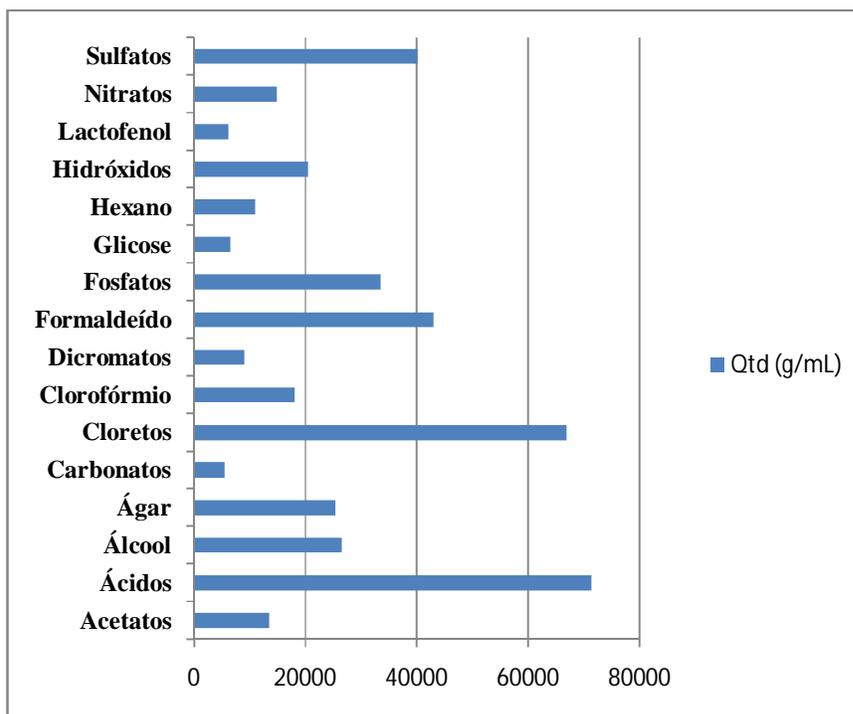


Figura 2 – Levantamento dos principais reagentes passivos (data de validade vencida)

Alguns solventes como acetona e éter foram recuperados e reutilizados em análises. Ácidos e bases foram utilizados para tratamento de outros resíduos perigosos, tais como cromo e cianeto. Para o restante do passivo químico, sua destinação final está em processo de contratação de empresa para serviço de recolhimento, carga, transporte, descarga, disposição e descarte final de resíduos químicos com fornecimento de toda embalagem necessária ao transporte dos mesmos, bem como certificado de descarte final de acordo com a resolução CONAMA 239/97.

Com relação ao levantamento de reagentes vencidos, verificou-se que os maiores contribuintes para o montante são os acetatos, cloretos, fosfatos e sulfatos (Figura 2), que, segundo Silva e colaboradores (2014), não oferecem riscos e podem ser descartados normalmente.

Os resíduos foram devidamente segregados em função da análise proveniente e/ou em função da natureza química. Foram elaborados rótulos padrões de identificação das atividades geradoras bem como principal poluente, material secundário e funcionário responsável pelo tratamento (Figura 3). O acondicionamento dos resíduos foi realizado em recipientes resistentes à ruptura e compatível com o material armazenado. A segregação dos resíduos foi realizada de forma a assegurar que não haja acidentes decorrentes de incompatibilidades, sendo a mesma realizada no local e momento da geração. As principais ações desenvolvidas de conscientização proporcionaram um decréscimo no volume gerado de resíduos. Esta ação foi de considerável impacto através da substituição de metodologias e diminuição do volume empregado para análise.

RESÍDUO QUÍMICO	
	<i>Produto Principal:</i>
	DICROMATO DE POTÁSSIO
	<i>Produtos Secundários:</i>
	ÁCIDO SULFÚRICO ÁCIDO FOSFÓRICO SULFATO DE FERRO E AMÔNIO
	<i>Procedência:</i>
ANÁLISE DE BIOMASSA MICROBIANA NO SOLO	
<i>Responsável:</i>	<i>Data:</i>
<input type="text"/>	<input type="text"/>

Figura 3 – Rótulo de identificação de resíduo

Após a revisão das metodologias, verificamos que o método proposto para substituição do Walkley-Black representou uma redução bastante significativa no volume de material tóxico (em média de 100 para 30 mL). Além de este resíduo necessitar o tratamento do cromo presente, requer grande quantidade de hidróxido de sódio para neutralização da acidez. Esta estratégia de mudanças de experimentos, que em alguns casos também ocorrem com mudança da escala convencional para micro escala, reduz o consumo de reagentes e resíduos gerados.

Mesmo apesar de termos contribuído para diminuição da geração de novos montantes deste resíduo, este se encontrava acumulado em nosso laboratório demandando tratamento. O cromo foi tratado pela metodologia citada com emprego de metabissulfito de sódio e precipitado como Cr (III). O material pastoso após ser depositado em bandejas de plástico, e seco ao ar foi, após uma semana, transferido para recipientes de armazenamento. Seu reuso não é viável e necessita ser encaminhado para incineração.

Com relação ao resíduo de cianeto, todo o material foi tratado com solução de hipoclorito de sódio. O teste de detecção não apresentou teores de cianeto residual, sendo o pH deste neutralizado em seguida. A sua disposição final envolveu ainda uma diluição ainda de 20 vezes antes do descarte. Esta etapa de diluição é de extrema relevância, pois apesar do resíduo de natureza química de toxicidade mais elevada ter sido tratado, ao final existem outras espécies com concentração elevada.

Com relação ao resíduo de formol, realizamos o teste para neutralização de sua toxicidade através da precipitação como um polímero não agressivo. O procedimento foi realizado em escala de laboratório com sucesso. Pretendemos estendê-lo a práticas em maiores escalas para redução do volume armazenado empregando a uréia de baixo valor comercial.

Outros resíduos acumulados no GERELAB eram provenientes de extração de componentes de solos/materiais vegetais e foram submetidos à diluição e neutralização empregando NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄ e HCl, preferencialmente.

CONCLUSÃO

Apesar de todas as ações executadas para implementação do programa de gerenciamento dos resíduos químicos, o grau de dificuldade é grande para se adequar aos padrões exigidos em nosso atual contexto ambiental. Alguns resíduos de composição mais simples foram apenas submetidos a processos de neutralização de pHs extremos e descartados. Outros resíduos contendo misturas mais complexas e alta periculosidade necessitam, mesmo apesar de nossos esforços, serem submetidos a outros processos que estão além da capacidade do GERELAB, como a incineração ou outros processamentos. Entretanto, um passo foi dado em relação a alguns anos atrás e atualmente, há uma intensa conscientização de toda a equipe envolvida nesse processo. Qualquer atividade de despejo de soluções em laboratório é repensada, analisada e repassada para todo o corpo presente nos



laboratórios. Outras dificuldades se somam aos tratamentos dos resíduos como, por exemplo, a inevitável soma de reagentes não utilizados com datas de validade vencidas. Soma-se a esta observação, a ocorrência de inúmeros casos de materiais utilizados apenas de forma parcial, uma vez que a maior parte das empresas fornecedoras não disponibiliza as quantidades realmente necessárias, sendo obrigados a comprar as quantidades em excesso e sem necessidade. Durante um As ações realizadas este ano resultaram em um decréscimo de 98 L de resíduo de cromo tratados (resultando ainda em cerca de 45 Kg), 25 L de resíduo de cianeto, além de um inestimável volume de extratos e outras soluções de preparo neutralizados, empregando ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio.

REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C., NORONHA, L. A., FELIPE, R. P., FREIDINGER, N., Gerenciamento de resíduos laboratoriais: Recuperação de elementos e preparo para descarte final, *Química Nova*, Vol. 26, Nº4, p.602-611, 2003.

COSTA, A. C. A., Degradação de cianetos por hipoclorito de sódio. *Série Tecnologia Mineral*, 60. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1991, 36p.

CUNHA, C. J., O programa de gerenciamento dos resíduos laboratoriais do Depto de Química da UFPR, *Química Nova*, Vol. 24, Nº3, p.424-427, 2001.

DEMUNER, A. J., MALTHA, C. R. A., BARBOSA, L. C. A., PERES, V., Experimentos de Química Orgânica, *Série Didática*, Editora UFV, 2011, 82p.

GIL, E. S., GARROTE, C. F. D., CONCEIÇÃO, E. C., SANTIAGO, M. F., SOUZA, A. R., Aspectos técnicos e legais do gerenciamento de resíduos químico-farmacêuticos, *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, Vol. 43, Nº1, p.19-29, 2007.

JARDIM, W. F., Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa, *Química Nova*, Vol. 21, Nº 5, p.671-673, 1998.

SILVA, R. R., BOCCHI, N., ROCHA-FILHO, R. C., MACHADO, P. F. L., Introdução à Química Experimental, 2ª Ed, EdUfscar, São Carlos, 2014, 409p.

SINBUATHONG, N., KONGSERI, B., PLUNGKLAN, P., KHUN-ANAKE, R., Cyanide removal from laboratory wastewater using sodium hypochlorite and calcium hypochlorite, *Kasetsart Journal: Natural. Science*, Vol. 34, p.74 – 78, 2000.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, Vol. 2, 10ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012, 644p.

STIIRMER, J. C., ARRUDA, H. J., Implantação e atualizações no programa de gerenciamento de resíduos nos laboratórios de Química do curso de Engenharia Química no campus da UTFPR, *Anais do IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*, Salvador, 2013.

VAN RAIJI, B., ANDRADE, J. C., CANTARELLA, H., QUAGGIO, J.A., Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais, Campinas. Instituto Agronômico, 2001, 284p.