

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CLÁUDIA REGINA MARTINS

“Avaliação do impacto ambiental em processos de reaproveitamento de resíduos pelo Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes do IQUSP e proposta de minimização de riscos em disciplinas de Química Orgânica Experimental”

Versão original da Dissertação

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

10/08/2015

Cláudia Regina Martins

“Avaliação do impacto ambiental em processos de reaproveitamento de resíduos pelo STRES do IQUSP e proposta de minimização de riscos em disciplinas de Química Orgânica Experimental”

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química

Orientador : Prof . Dr . Cláudio di Vitta

São Paulo

2015

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo e minha filha, por terem permanecido ao meu lado, me incentivando a percorrer este caminho, por compartilhar angústias e dúvidas estendendo suas mãos em momentos difíceis.

AGRADECIMENTO(S)

Inicio meus agradecimentos por DEUS, já que Ele colocou pessoas tão especiais a meu lado, sem as quais tudo seria mais difícil!

A meus pais, Ananias e Maria, meu infinito agradecimento. Sempre foram exemplo de força, fé e perseverança. Jamais me permitiram desistir. Isso só me fortaleceu e me fez tentar, não ser a melhor, mas a fazer o melhor de mim. Obrigada pelo amor incondicional!

A meu querido esposo, Martins, por estar sempre a meu lado. Devido a seu companheirismo, amizade, apoio, alegria e amor, este trabalho pôde ser concretizado. Obrigada por ter feito do meu sonho o nosso sonho!

À minha querida Ana Júlia, que sempre esteve tão próxima, incentivando-me a cada parágrafo finalizado, e que me inspira a querer ser mais e melhor sempre!

Agradeço à minha fiel companheira, Célia, por ter cuidado do meu bem mais precioso, Ana Júlia, para que eu pudesse estudar e escrever a dissertação.

Agradecimento especial faço ao meu orientador, Prof. Dr. Cláudio Di Vitta, antes de mais nada, pela paciência que teve comigo, pelos ensinamentos, valiosíssimas dicas de pesquisa e escrita, pelas horas de leituras gastas com minhas escritas e horas preciosas de discussão que acabaram por constituir-se neste trabalho. Prof Dr.Cláudio, muito obrigado.

À Prof Dra Patrícia Di Vitta que, com muita paciência, ajudou-me a entender um pouco a demanda e o trabalho desenvolvido no STRES.

Aos técnicos do laboratório de Química Orgânica Experimental e STRES, Karina, Sr. Francisco e Artur, pela ajuda preciosa em todos os trabalhos experimentais. Obrigada.

À minha família, especialmente minha irmã Cleide, agradeço pela torcida para que tudo desse certo.

Sozinhos, não chegamos a lugar algum. Obrigada a todos por estarem comigo sempre!

Há muros que só a paciência derruba.
E há pontes que só o carinho constrói.

Cora Coralina

RESUMO

Martins, C. R. "Avaliação do impacto ambiental em processos de reaproveitamento de resíduos pelo Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes do Instituto de Química da Universidade de São Paulo e proposta de minimização de riscos em disciplinas de Química Orgânica Experimental". 2015. 114p. Dissertação: Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Preocupados com aspectos ambientais relacionados com a recuperação de solventes e, também, com os riscos envolvidos em experimentos trivialmente executados em disciplinas de Química Orgânica Experimental, utilizamos critérios numéricos para avaliá-los e determinar a viabilidade de se adotarem práticas alternativas, em ambas as frentes.

Neste contexto, comparamos, do ponto de vista ambiental, a viabilidade de recuperação de alguns solventes, por destilação, no *Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes (STRES)*, com a incineração completa dos mesmos materiais, em incinerador industrial. Para isto, procedemos à separação, por destilação, dos componentes de algumas misturas de solventes. Após determinação das composições dos destilados, por cromatografia em fase gasosa, inserimos os dados obtidos no software *ECOSOLVENT* para comparamos os impactos ambientais (considerando o EI99 como indicador da Avaliação do Ciclo de Vida) destas destilações com os das incinerações das misturas brutas. Para a maior parte dos casos, foi constatado um menor impacto ambiental para os processos de destilação, justificando-se a continuidade dos trabalhos do *STRES*.

Quanto aos experimentos de Química Orgânica Experimental, combinamos a pontuação de riscos sugerida pela *National Fire Protection Association-USA*, com o critério de *Economia Atômica*, tanto para os processos tradicionais como para as modificações sugeridas. Estas últimas levaram, numericamente, a riscos menores, sem alteração das *Economias Atômicas*.

Palavras-chave: impacto ambiental; recuperação de solventes; incineração; destilação; avaliação de ciclo de vida, economia atômica, diminuição de riscos.

ABSTRACT

Martins, C.R. Environmental impact assessment on waste recycling processes for Treatment Sector residues and solvents from the Chemistry Institute of the University of São Paulo and proposed risk minimization in Experimental Organic Chemistry courses. 2015. 74p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Concerned with environmental issues related to the recovery of solvents and also to the risks involved in trivial Experimental Organic Chemistry practices, we used numerical criteria to evaluate the feasibility of adopting alternative practices on both fronts.

In this context, we compared, from the environmental point of view, the recovery feasibility of some solvents, by distillation, at the *Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes (STRES)*, with their complete incineration in an industrial incinerator. Therefore, we proceed to the separation, by distillation, of the components of some mixtures of solvents. After determining the composition of the distillates, by gas chromatography, we input the obtained data into the *ECOSOLVENT* software in order to compare the environmental impacts (considering the EI99 indicator for the Life Cycle Assessment calculations), arising from these distillations, with those from direct incineration of the crude mixtures of solvents. For most cases, distillation impacts were found to be smaller than those for incineration, thus justifying the existence of *STRES*.

As for the Experimental Organic Chemistry practices, we combined the *American National Fire Protection Association's* risks score with the *Atom Economy* concept for the current, and for some suggested modified procedures. These latter ones led to numerical smaller risks without changing the *Atomic Economies*.

Keywords: environmental impact; solvent recovery; incineration; distillation; Life Cycle Assessment, atom economy; risks minimizing.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
CG	Cromatografia em fase Gasosa
DCM	Diclorometano
EA	Economia Atômica
EI99	Eco-Indicador 99
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
GEE	Gases de Efeito Estufa
GWh	Giga Watt hora
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IQUSP	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ISO TR	<i>International Organization for Standardization - Technical Report</i>
LCA	<i>Life Cycle Assessment</i>
LCI	<i>Life Cycle Inventory</i>
LCIA	<i>Life Cycle Impact Assessment</i>
MEB	Matriz Energética Brasileira
MME	Ministério de Minas e Energia
MRI	<i>Midwest Research Institute</i>
MW	Mega Watt
NFPA	<i>National Fire Protection Association</i>
PDE	Plano Decenal de Expansão de Energia
QOE	Química Orgânica Experimental
REPA	<i>Resource and Environmental Profile Analysis</i>

SETAC *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*
STRES Setor Técnico de Tratamento de Resíduos e Solventes
NBR Norma Brasileira
TC 207 *Technical Committee 207*

Sumário

1. Introdução	14
1.1. O Gerenciamento de resíduos químicos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.....	14
1.1.1. Histórico	14
1.1.2. As ações empreendidas pelo Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes	15
1.2. Os riscos e os aspectos ambientais envolvidos em experimentos nos cursos de Química Orgânica Experimental	17
2. Objetivos	18
2.1. Análise da viabilidade ambiental de continuidade dos trabalhos de destilação de solventes no Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes	18
2.2. O emprego de condições mais seguras e menos ambientalmente impactantes em disciplinas de Química Orgânica Experimental	18
3. Materiais e Métodos	19
3.1. Métodos	19
3.1.1. Referentes à análise da viabilidade ambiental de continuidade dos trabalhos de destilação de solventes no Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes.....	19
3.1.1.1. O método de Avaliação do Impacto de Ciclo de Vida e o Eco-indicador 99: histórico e aplicações	19
3.1.1.1.1. Histórico da <i>Life Cycle Assessment</i>	23
3.1.1.1.2. O Eco-indicador 99	25
3.1.1.2. O software <i>ECOSOLVENT</i>	29
3.1.1.2.1. Descrição de uso do software <i>ECOSOLVENT</i>	29
3.1.1.2.2. Viabilidade de uso do software <i>ECOSOLVENT</i> em função das matrizes energéticas da Suíça e do Brasil.....	39
3.1.1.2.2.1. A matriz energética brasileira	39
3.1.1.2.2.2. A matriz energética suíça	42
3.1.1.2.2.3. Comparação entre a matriz energética brasileira e a suíça	43
3.1.2. Métodos de avaliação dos riscos e de adequação ambiental das reações trabalhadas em Química Orgânica Experimental.....	45

3.1.2.1. O sistema de pontuação de riscos da <i>National Fire Protection Association-USA</i> ..	45
3.1.2.2. A Economia Atômica	46
3.2. Materiais	49
3.2.1. Misturas de solventes e sistemas de destilação a serem usados na comparação entre destilação e incineração, pelo emprego do software <i>ECOSOLVENT</i>	49
3.2.2. Experimentos típicos de Química Orgânica Experimental a serem analisados	50
4. Resultados	52
4.1. Referentes à comparação entre a destilação e a incineração de solventes	52
4.1.1. Destilação do Lote 1 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	53
4.1.2. Destilação do Lote 2 em aparelho <i>spinning band</i>	53
4.1.3. Destilação do Lote 3 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	54
4.1.4. Destilação do Lote 4 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	55
4.1.5. Destilação do Lote 5 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	56
4.1.6. Destilação do Lote 6 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	56
4.1.7. Destilação do Lote 7 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	57
4.1.8. Destilação do Lote 8 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	58
4.1.9. Destilação do Lote 9 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	58
4.1.10. Destilação do Lote 10 em coluna com enchimento de anéis de <i>Raschig</i>	59
4.2. Referentes às modificações nos experimentos realizados nos cursos de Química Orgânica Experimental	60
4.2.1. Síntese da acetanilida.....	60
4.2.2. Bromação da acetanilida	62
4.2.3. Síntese do brometo de n-butila	64
5. Discussão e conclusões	67
5.1. Referentes ao uso do Eco – indicador 99 para comparação entre destilação e incineração	67
5.2. Referentes às modificações introduzidas nos experimentos de Química Orgânica Experimental	69
6. Referências.....	71

LISTA DE ANEXOS	74
-----------------------	----

1. Introdução

1.1. O Gerenciamento de resíduos químicos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo

1.1.1. Histórico

Desde o final da década de 60, do século passado, tanto a comunidade científica quanto a industrial começaram a dar atenção às questões ambientais e essa atitude ganhou mais espaço nas discussões a partir dos anos 70. Nos dias atuais, é uma questão tão importante que pode definir a permanência ou a exclusão de uma atividade química na indústria ou nas instituições de pesquisa e ensino (TORRES).

Preocupando-se com a redução da geração de resíduos, a ONU (Organização das Nações Unidas) afirmou que a poluição seria uma demonstração de ineficiência de um processo de produção, já que se pode considerar que o resíduo é também uma matéria prima que está sendo desperdiçada (TORRES).

No Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP), a gestão de resíduos químicos aprimorou-se, nitidamente, após a criação de um serviço para tratamento de resíduos gerados nos laboratórios de ensino e pesquisa, em 2002, sob os auspícios da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP (Processo 2001/01221-3; Tratamento e Gerenciamento de Resíduos Químicos no IQUSP). Pela consolidação de tal serviço, foi criado, em 2004, o “*Setor Técnico de Tratamento de Resíduos e Solventes*” (STRES), atualmente reestruturado sob o nome “*Setor Técnico de Reagentes e Gerenciamento de Resíduos Químicos*”.

1.1.2. As ações empreendidas pelo Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes

Uma das primeiras atividades do STRES foi identificar e quantificar os principais tipos de resíduos químicos gerados no IQUSP (CONTO). Naquela ocasião, constatou-se que eram gerados (em kg/ano) os seguintes resíduos:

- i) solventes clorados: diclorometano (DCM) e clorofórmio: 3000;
- ii) solventes não clorados: 10000;
- iii) misturas de solventes advindos de colunas cromatográficas (hexanos com acetato de etila): 4000;
- iv) solventes usados em separações por cromatografia líquida de alta eficiência: metanol, acetonitrila e isopropanol: 2400;
- v) soluções aquosas de metais pesados: 180;
- vi) sólidos orgânicos-220; sólidos inorgânicos: 190;
- vii) sólidos orgânicos contaminados com metais pesados: 160.

Assim, com razoável noção de quantidades e características dos mais abundantes resíduos químicos, o STRES passou a trabalhar, principalmente, na coleta seletiva de solventes e no estudo de formas de separá-los e reaproveitá-los.

Pela Tabela 1.1, que mostra os tratamentos empregados na recuperação de certos solventes, nota-se que diversos processos físicos, tais como o resfriamento (para congelamento de água) e a destilação são aplicados ao lado de processos químicos tais como lavagens com ácidos e secagens. Todos estes processos apresentam, inexoravelmente, prejuízos ao meio ambiente, seja pelo consumo de energia elétrica ou pela geração de novos

efluentes residuais, cujo destino requer uma proposta secundária de tratamento.

Para o caso de rejeitos formados por misturas complexas de solventes ou de diversos componentes orgânicos oriundos dos laboratórios de pesquisa, cuja recuperação mostrou-se claramente inviável, o IQUSP obteve licença da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB para contratar a incineração completa, em incinerador industrial especializado na incineração de produtos químicos perigosos. Embora este processo pareça ambientalmente incorreto, ele poderia apresentar vantagens inerentes, tais como a possibilidade de geração de energia por combustão, o que minimizaria o seu impacto ambiental.

Tabela 1.1. Principais tratamentos efetuados no STRES para a recuperação de solventes (extraída de CONTO).

Mistura	Tratamento	Solvente recuperado
acetoneitrila/água	congelamento/destilação secagem/destilação	acetoneitrila/água (azeótropo) acetoneitrila
acetato de etila/etanol	lavagem com solução ácida	acetato de etila
acetato de etila/metanol	lavagem com solução ácida	acetato de etila
ciclo-hexano/metanol	congelamento/decantação/destilação	ciclo-hexano e metanol
clorofórmio/acetona	lavagem com solução ácida	clorofórmio
clorofórmio/metanol	lavagem com solução ácida	clorofórmio
DCM/acetona	lavagem com solução ácida	DCM
DCM/metanol	lavagem com solução ácida	DCM
etanol/água	destilação	etanol
hexanos/acetato de etila	degradação química do acetato de etila biodegradação do acetato de etila	hexanos hexanos
n-hexano/acetato de etila	degradação química do acetato de etila biodegradação do acetato de etila	n-hexano n-hexano
hexanos/acetona	lavagem com solução ácida	hexanos
hexanos/DCM	destilação	hexanos e DCM
hexanos/isopropanol	lavagem com solução ácida	hexanos
metanol/água	destilação	metanol
tolueno/acetona	lavagem com solução ácida	tolueno
tolueno/acetato de etila	destilação	tolueno

1.2. Os riscos e os aspectos ambientais envolvidos em experimentos nos cursos de Química Orgânica Experimental

As aulas experimentais de Química Orgânica Experimental (QOE) são fundamentais na formação dos futuros profissionais da área.

No IQUSP, ministram-se, basicamente, duas disciplinas de QOE aos alunos dos cursos de graduação em Química, duas aos de Farmácia e uma aos de Engenharia Química.

Na literatura, encontram-se várias propostas de trabalho para cursos de QOE visando:

i) O emprego de condições mais suaves e mais seguras pelo uso de solventes e reagentes menos tóxicos, catalisadores de transferência de fase, ou formas alternativas de inserção de energia por micro-ondas, inclusive na ausência de solvente (REED);

ii) A minimização dos impactos ambientais, conforme proposto por Schneider e Wiskamp (SCHNEIDER), na qual os autores sugerem, *inter alia*, economizar produtos químicos e reduzir resíduos pela conexão de experimentos em ciclos e minimizar resíduos pela integralização de experimentos de Química Orgânica e Inorgânica;

iii) O ensino de Química, segundo Adams (ADAMS), pelo tratamento de resíduos químicos, apresentando os fundamentos de reações tais como as reações de óxido-redução, de neutralização entre ácidos e bases e de precipitação.

2. Objetivos

Considerando:

i) as implicações ambientais e econômicas envolvidas nas ações de tratamento e recuperação de solventes executadas pelo STRES;

ii) os aspectos de segurança, acompanhados pelos ambientais, nas disciplinas de QOE do IQUSP,

abordaremos, nesta dissertação, os seguintes temas:

2.1. Análise da viabilidade ambiental de continuidade dos trabalhos de destilação de solventes no Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes

Considerando-se que no STRES são desenvolvidas diversas ações ambientalmente impactantes, além do fato de que lá, três funcionários se acham alocados, em tempo integral, consumindo recursos financeiros do IQUSP, pareceu-nos adequado ponderar se as atividades de destilação de solventes, em tal laboratório, devam continuar, caso seja concluído que, ambientalmente, é mais vantajoso o processo de incineração de líquidos orgânicos.

2.2. O emprego de condições mais seguras e menos ambientalmente impactantes em disciplinas de Química Orgânica Experimental

Procurando-se não alterar, significativamente, os experimentos de uso corriqueiro nos cursos de QOE, ministrados no IQUSP, planejou-se avaliar a aplicação de pequenas alterações em tais experimentos, de forma que os tornassem mais econômicos e fossem utilizadas condições menos agressivas e

solventes ou coadjuvantes com menores riscos, de forma a reduzir os riscos aos quais alunos e docentes estão expostos, no curso destas disciplinas.

3. Materiais e Métodos

3.1. Métodos

3.1.1. Referentes à análise da viabilidade ambiental de continuidade dos trabalhos de destilação de solventes no Setor de Tratamento de Resíduos e Solventes

3.1.1.1. O método de Avaliação do Impacto de Ciclo de Vida e o Eco-indicador 99: histórico e aplicações

A Análise (ou Avaliação) de Ciclo de Vida (ou *Life Cycle Assessment*, LCA), segundo a Agência de Proteção Ambiental (*Environment Protection Agency*, EPA), é uma ferramenta de gestão ambiental que vem sendo desenvolvida para avaliar os aspectos ambientais associados a um produto, processo ou serviço, em todos os seus estágios, desde a extração das matérias-primas, passando pela fabricação, distribuição, uso, reuso e disposição final do produto (Figura 3.1). Tal análise, também conhecida como abordagem do “berço ao túmulo”, visa oferecer dados para se minimizarem os impactos ambientais de um processo, reduzindo os consumos de matéria prima e energia, além da geração de resíduos, de forma a não comprometer o desenvolvimento das gerações futuras. Para a obtenção dos dados necessários à LCA é preciso:

- i) compilar um inventário de insumos energéticos e de materiais relevantes ao sistema;
- ii) avaliar os impactos ambientais potenciais associados às entradas (matérias primas, energia, água, insumos etc.) e às saídas (efluentes, emissões para o ar ou solo, resíduos sólidos etc.);
- iii) interpretar os resultados, para ajudar na tomada de decisão sobre qual é o melhor caminho para produzir os menores impactos.

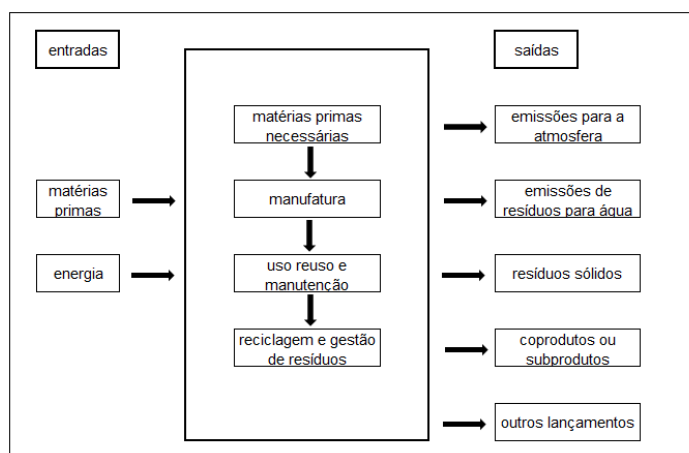


Figura 3.1. O Ciclo de Vida de um produto (fonte: EPA, 1993).

O processo de LCA é, segundo a EPA, uma abordagem sistemática e organizada em fases, consistindo de quatro etapas, tal como ilustrado na Figura 3.2:

- 1) definição de objetivos e de escopo;
- 2) análise de inventário;
- 3) avaliação de impacto;
- 4) interpretação.

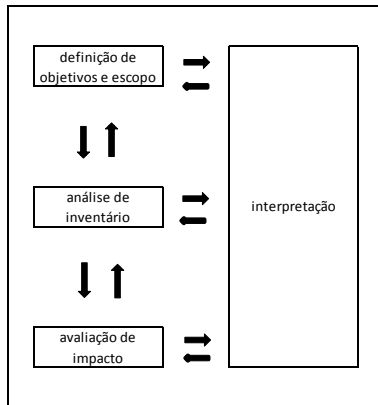


Figura 3.2. As fases da LCA (fonte: ISO 14040, 1997).

Segundo a EPA, cada etapa pode ser assim descrita:

Etapa 1 - Definição de objetivos e de escopo:

Visa descrever o produto, processo ou atividade, da seguinte forma:

- i) em que ponto iniciar e em qual parar o estudo do ciclo de vida.
- ii) quantos e quais subsistemas incluir;
- iii) qual o nível de detalhes do estudo.

Etapa 2 - Análise do inventário:

A EPA e Fava et al. (FAVA) definem o Inventário de Ciclo de Vida (ou *Life Cycle Inventory*; LCI) como um processo objetivo de quantificação de entradas (energia, matéria-prima, água, transporte e insumos requeridos) e de saídas (emissões, efluentes, resíduos e outros lançamentos ambientais) para todo o ciclo de vida do objeto em pauta. Portanto, o LCI é uma LCA sem a interpretação dos aspectos ambientais, em termos de impacto ambiental, conforme visto na Figura 3.3.

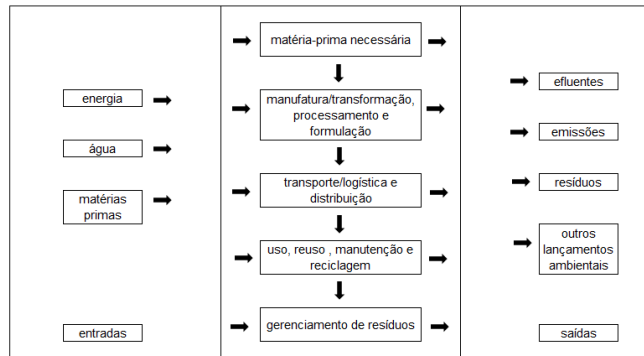


Figura 3.3. O LCI, segundo Fava et al. (fonte: FAVA,1991).

Etapa 3 - Avaliação de impacto:

Busca entender e avaliar a intensidade e o significado das alterações potenciais que podem ocorrer sobre o meio ambiente e sobre a saúde humana, associadas ao ciclo de vida do produto.

O primeiro passo da avaliação de impactos é a caracterização dos tipos de impactos. A seguir, uma normalização deve ser promovida para se comparar os diferentes tipos de impactos. Uma ponderação deve ser conduzida de modo a refletir o grau de implicação de cada categoria de impacto no ambiente.

Etapa 4 - Interpretação:

É aquela na qual são analisados os resultados obtidos durante o estudo de LCA, devendo levar à tomada da seguinte decisão: prosseguir com o uso do produto, processo ou serviço em pauta ou optar por outro que gere um menor impacto ambiental.

3.1.1.1.1. Histórico da *Life Cycle Assessment*

A LCA remonta aos anos 60 do século passado. As preocupações com as limitações de matérias-primas e de recursos energéticos despertaram, naquela ocasião, o interesse em formas de análise do uso de energia e de previsão sobre o futuro das fontes de recursos naturais.

Em 1963, Harold Smith apresentou um estudo semelhante a uma LCA, conforme a conhecemos hoje, com o objetivo de calcular a energia cumulativa necessária para a produção de certos produtos químicos.

Em 1969, o *Midwest Research Institute* (MRI) desenvolveu, a pedido da *The Coca Cola Company*, uma Análise de Recursos e de Perfil Ambiental (*Resource and Environmental Profile Analysis*; REPA), para diferentes recipientes de bebidas, visando identificar qual deles implicaria em menor lançamento de rejeitos no ambiente e qual afetaria menos as reservas de recursos naturais. Neste estudo, levaram-se em conta não apenas os recursos energéticos, mas quantificaram-se, também, as matérias-primas e a carga ambiental do processo de manufatura de cada tipo de recipiente. A divulgação deste estudo despertou tanto interesse que, em 1974, foi fundado, por pesquisadores do MRI, o *Franklin Associates*, um escritório de consultoria em LCA, nos Estados Unidos.

No início dos anos 1970, na Europa, foi desenvolvido o *Ecobalance*, o qual englobava os mesmos objetivos da REPA.

De 1975 até o início dos anos 1980, o interesse nesses estudos diminuiu por conta da crise do petróleo, deslocando-se as preocupações ambientais para as questões de gestão de perigos de resíduos e do lixo doméstico. No

entanto, ao longo deste período, a metodologia foi sendo aperfeiçoada com foco em necessidades de energia.

Porém, em 1991, onze procuradores-gerais americanos, preocupados com o uso inadequado de alguns resultados oriundos de certas LCA, condenaram seu uso para promover produtos até que fossem desenvolvidos:

- i) métodos uniformes para a realização de tais avaliações;
- ii) consenso sobre a forma como este tipo de comparação ambiental poderia ser anunciada de forma não enganosa.

Esta condenação, juntamente com a pressão de outras organizações ambientais para padronizar a metodologia de LCA, levou ao desenvolvimento de padrões de LCA pela Organização Internacional para Padronização (*International Organization for Standardization*; ISO), que culminou nas normas ISO 14000 (1997 a 2002).

Paralelamente, a Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*; SETAC) reuniu grupos de trabalho a fim de promover o desenvolvimento de iniciativas que melhorassem a ciência por trás dos métodos da LCA.

A ISO, que têm a responsabilidade de harmonizar os métodos de LCA, desenvolve os padrões mundiais, em um esforço para reduzir custos, minimizar erros e desperdícios, aumentando a produtividade.

Em 1993, por estarem as indústrias, os governos e o público preocupados com a proliferação de normas ambientais locais e nacionais, a ISO estabeleceu o Comitê Técnico 207 (*Technical Committee 207*; TC207) para desenvolver ferramentas de gestão ambiental e sistemas que fossem

aplicáveis mundialmente. Assim, o ISO TC207 desenvolveu duas normas de gestão ambiental:

- i) ISO 14040 de Gestão Ambiental - Avaliação de Ciclo de Vida - Princípios e Estrutura;
- ii) ISO 14044 de Gestão Ambiental - Avaliação de Ciclo de Vida - Requisitos e Orientações.

Em geral, as normas ISO 14040 são direcionadas para a avaliação de produtos e processos, enquanto a LCA serve como ferramenta para identificar os vários fatores envolvidos e a melhor combinação destes para chegar a um melhor resultado final no processo.

As principais normas sobre LCA, que foram elaboradas pela ISO, têm suas similares brasileiras publicadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). No Anexo A, encontra-se a relação dessas normas.

3.1.1.1.2. O Eco-indicador 99

O Eco-indicador 99 (EI99) é um medidor de impacto ambiental que foi desenvolvido sob a liderança do Ministério da Habitação, Planejamento Espacial e Meio Ambiente da Holanda. Ele baseia-se na definição de meio ambiente entendida como um conjunto de parâmetros físicos, químicos e biológicos influenciados pelo homem, que são requisitos necessários para o funcionamento da natureza e do próprio ser humano. Tais requisitos incluem a saúde humana, a qualidade dos ecossistemas e os recursos naturais.

A LCA é uma boa ferramenta para analisar e avaliar os impactos ambientais de um produto ou serviço. Porém, os resultados de uma LCA

devem ser interpretados e ponderados. O EI99 é uma ferramenta que reúne os resultados da LCA em unidades chamadas “eco-indicador”.

Um estudo de LCA trabalha com três campos ou esferas do conhecimento científico, a saber:

- 1) Esfera tecnológica: estabelece a descrição do ciclo de vida, as emissões dos processos, os procedimentos de alocação;
- 2) Esfera ecológica: efetua a modelagem dos danos/alterações que são impostas ao meio ambiente;
- 3) Esfera de valores: determina a percepção de tais danos/alterações assim como o gerenciamento das escolhas feitas nas outras esferas.

Baseando-se nestas esferas, é possível definir as relações entre os três estágios básicos do EI99, conforme ilustra a Figura 3.4.

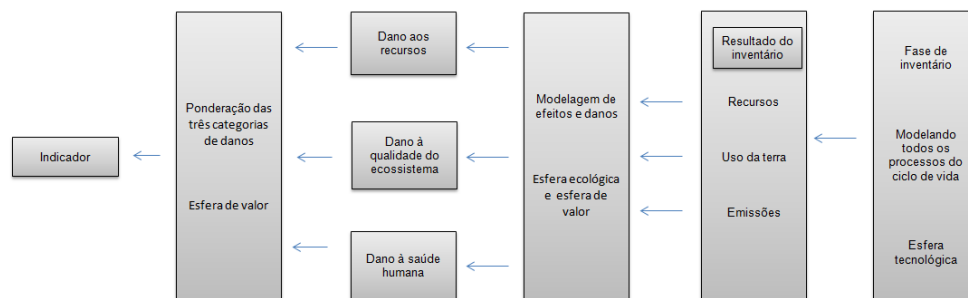


Figura 3.4. Estágios para o cálculo do EI99 (fonte: GOEDKOOOP; 2000).

A Esfera Tecnológica é usada para construir o modelo de ciclo de vida e seu resultado é uma Tabela de Inventário. A relação entre a Tabela de Inventário e as três categorias de danos ocorre no âmbito da Esfera Ecológica. Já a Esfera de Valores é usada para orientar as escolhas feitas na Esfera

Ecológica e ponderar as três categorias de danos, transformando-os em um “indicador”.

O EI99 utiliza uma abordagem do tipo *top down* para o cálculo do impacto ambiental, uma vez que parte da definição dos indicadores de impactos finais (danos ambientais) e de seus fatores de ponderação para, posteriormente, estabelecer modelos de danos que os relacionem com as intervenções no ambiente.

As três categorias de danos ambientais que integram o EI99 são:

- 1) à saúde humana;
- 2) à qualidade dos ecossistemas;
- 3) aos recursos naturais.

O dano 1, relativo à saúde humana, é expresso em unidades de impacto denominadas Número de Anos Vividos com Redução de Capacidades Físicas (*Disability Adjusted Life Years*; DALY) e estabelece a relação causa-efeito entre a redução do número de anos de vida e as cinco seguintes categorias de efeitos ambientais:

- i) alterações climáticas;
- ii) destruição da camada de ozônio;
- iii) radiação ionizante;
- iv) respiração/aspiração de substâncias orgânicas e inorgânicas;
- v) geração/contato com substâncias cancerígenas.

O dano 2, isto é, à qualidade dos ecossistemas, é medido pela porcentagem de espécies que desaparecem numa determinada área, devido à carga ambiental, em unidades de Fração Potencialmente Afetada (*Potentially*

Affected Fraction; PAF; $m^2 \times \text{ano}$); ou Fração Potencialmente Desaparecidos (*Potentially Disappeared Fraction*; PDF; $m^2 \times \text{ano}$).

O indicador de dano 3, aos recursos naturais, mede o consumo de minerais e de combustíveis fósseis, tendo como unidade a “reserva energética”, expressa em MJ "surplus" / kg de material extraído, ou seja, a energia adicional, a ser exigida, no futuro, para compensar a menor disponibilidade do recurso utilizado.

Todas estas categorias de danos ambientais estão relacionadas com as emissões de substâncias para o ar, para a água e para o solo, referenciadas na fase de inventário (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Categorias de danos e de impactos considerados pelo método EI99 (fonte: GOEDKOOOP, 2000).

Categorias de danos	Categorias de impacto	Unidade
Saúde humana	Efeitos carcinogênicos sobre humanos	DALY
	Efeitos respiratórios causados por substâncias orgânicas	DALY
	Efeitos respiratórios causados por substâncias inorgânicas	DALY
	Danos causados por mudança climáticas	DALY
	Efeitos causados por radiação ionizante	DALY
	Efeitos causados por destruição da camada de ozônio	DALY
Qualidade do ecossistema	Danos causados por efeitos eco tóxicos	PAF x $m^2 \times \text{ano}$
	Danos causados pela combinação de efeitos de acidificação e eutrofização	PDF x $m^2 \times \text{ano}$
	Danos causados pela ocupação e uso da terra	PDF x $m^2 \times \text{ano}$
Recursos	Danos causados pela extração de minerais	MJ/kg
	Danos causados pela extração de combustíveis fósseis	MJ/kg ou MJ/ m^3

Posteriormente, na fase de normalização e ponderação (Figura 3.5), as emissões são quantificadas pela atribuição dos fatores de ponderação às categorias de danos, mostrados na Tabela 3.2, os quais são baseados na opinião pública.

Tabela 3.2. Fatores de ponderação padrão médio (fonte: GOEDKOOOP; 2000).

Categorias de danos	ponderação
Qualidade do ecossistema	40%
Saúde humana	40%
Recursos	20%

A Figura 3.5 resume as relações entre indicadores de dano, categorias ambientais e intervenções ambientais mais relevantes para cada uma delas, associadas ao EI99. O agrupamento dos resultados é apresentado como um índice único. Quanto maior o indicador, maior é o dano causado.

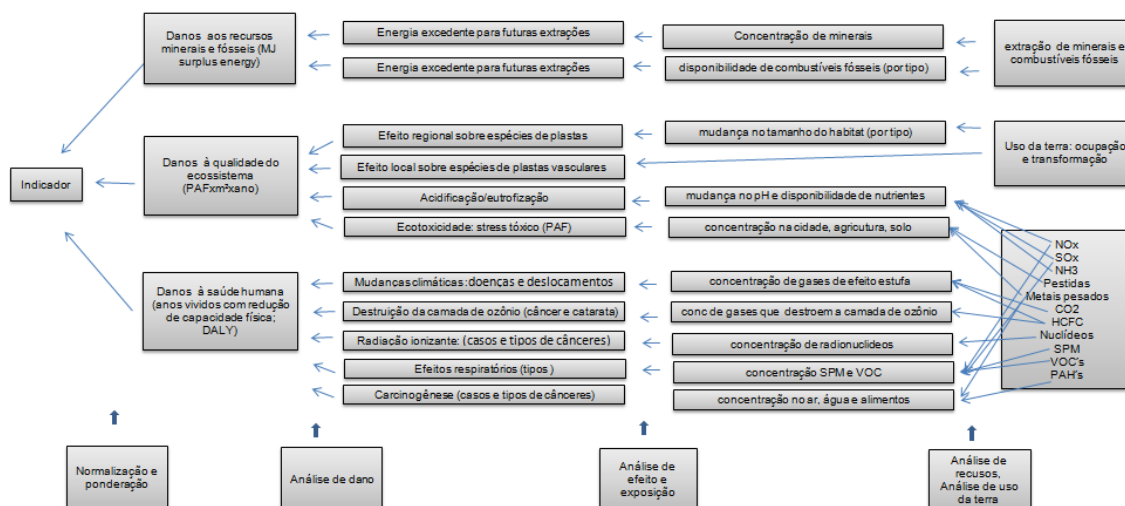


Figura 3.5. Representação geral da metodologia do EI99 (fonte: GOEDKOOOP, 2000).

3.1.1.2. O software *ECOSOLVENT*

3.1.1.2.1. Descrição de uso do software *ECOSOLVENT*

A ferramenta *ECOSOLVENT* usa a LCA e permite a comparação ambiental das diversas tecnologias de tratamento de resíduos de solventes,

misturas de solventes e resíduos específicos, definidos pelo usuário. O impacto ambiental é quantificado utilizando a metodologia de LCA.

As tecnologias são representadas pelos chamados modelos de LCI. Com estes modelos, os dados do LCI de resíduos específicos de solventes, tais como os fluxos de emissões, uso de produtos e processos auxiliares e geração de co-produtos, são calculados. Assim, o *ECOSOLVENT* pode ser usado para avaliar o impacto ambiental dos processos de tratamento dos resíduos de solventes na fase anterior ao desenvolvimento do processo, pois possui duas diferentes opções de avaliação:

- i) tratamento térmico de resíduos de solventes, em incineradores;
- ii) recuperação de solvente, por destilação.

Ambas as opções de tratamento podem resultar numa redução da demanda de recursos não-renováveis. A incineração de solvente, por um lado, pode substituir o uso de combustíveis para a produção de vapor e de eletricidade, ou de carvão e óleo pesado, em fornos de cimento. A recuperação de resíduos de solventes, por outro lado, pode evitar a realização dos processos de produção dos mesmos.

A ferramenta *ECOSOLVENT* é subdividida em 4 seções (Figura 3.6), a saber:

- Data input*;
- Run simulation*;
- Results*;
- Preferences*.

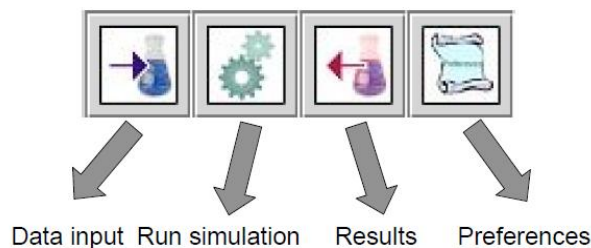


Figura 3.6. Barra de navegação principal do software *ECOSOLVENT*.

Na seção *Data input*, a composição dos resíduos de solventes e as tecnologias de tratamento de resíduos de solvente a serem comparadas devem ser especificadas.

Na seção *Run simulation* é iniciado o cálculo do impacto ambiental para a composição dos resíduos e para as tecnologias selecionadas.

A seção *Results* mostra, graficamente, os valores calculados. Vários métodos de LCA podem ser escolhidos para calcular o impactos ambientais dos tratamentos selecionados, tais como o Potencial de Aquecimento Global (*Global Warming Potential*; GWP), a Demanda Acumulada de Energia (*Cumulative Energy Demand*; CED), a Emissão de CO₂, o Método de Escassez Ecológica (*Method of Ecological Scarcity*; UBP97), e o EI99. Uma variedade de relatórios podem ser fornecidos e há a opção de exportar os resultados para planilha do MSExcel.

Iniciando-se o uso do software, a janela *Data input* (Figura 3.7) é automaticamente aberta e surgem diversos sub-menus.



Figura 3.7. Barra de menu, na seção *Data input* do software *ECOSOLVENT*.

Na janela *Composition* (Figura 3.8), devem ser especificados:

i) os componentes da mistura de interesse (no campo 1 da Figura 3.8), a qual pode ser constituída por até quatro solventes, além de impurezas salinas ou metálicas (no campo 2 da Figura 3.8). O software pode lidar com até 4 dentre 45 solventes orgânicos internamente tabelados, além de água.

ii) as impurezas. No caso de metais estarem presentes, estes devem ser especificados, pois causam, individualmente, diferentes impactos ao ambiente;

iii) as opções de tratamento que devem ser comparadas (no campo 3 da Figura 3.8). Existem 3 tipos de tratamentos que podem ser comparados entre sí:

-destilação;

-incineração;

-tratamento de água residual (*Water Waste Treatment Plant-WWTP*), o qual não será considerado, nesta dissertação.

The screenshot shows the 'Composition' window in the ECOSOLVENT software. It features a menu bar (File, View, Simulation, Info) and a toolbar. The 'Composition' tab is active, with sub-tabs for 'Pre-Distillation', 'Distillation Step 1', 'Incineration', and 'WWTP'. The 'Components' section contains four lists of chemical components with their respective masses in kg: Component 1 (2.3 kg), Component 2 (1.4 kg), Component 3 (3.1 kg), and Component 4 (0.0 kg). The 'Impurity' section allows selection of impurity types (No, Salt, Metals, Other) and details for various metals (Fe, Cu, Zn, Ni) in kg. The 'Treatment Options' section shows 'Distillation' selected for both Treatment Option 1 and Treatment Option 2. The 'Waste Solvent Composition Overview' table is as follows:

Components	Mass [kg]
acetone	2.3
acetic anhydride	1.4
methyl cyclohexane	3.1
-	0.0
Impurity	0.5
Total	7.3

Figura 3.8. Janela *Composition* para a entrada de dados dos solventes ou mistura de solventes no software *ECOSOLVENT*.

Se a destilação for selecionada em (3), na Figura 3.8, como uma das opções de tratamento da mistura de interesse, as opções *Pre-Distillation* e *Distillation Step1* são habilitadas, conforme a Figura 3.9, juntamente com a aba *Incineration*

The screenshot shows the 'Pre-Distillation' window in the ECOSOLVENT software. The 'Pre-Treatment' section has three radio buttons: 'No Pre-Treatment', 'User-Defined Pre-Treatment' (selected), and 'Pre-Distillation (simple distillation for salt elimination)'. The 'Pre-Treatment Input' section includes fields for Steam (2 kg), Electricity (0.45 kWh), and Cyclohexane (1.2 kg). The 'Pre-Treatment Output' section includes fields for Acetic acid (34 kg), Acetic anhydride (21 kg), Impurity (0.0 kg), and Cyclohexane (0.8 kg), with a 'Total' of 55.8 kg. The 'Residue Treatment Technology' dropdown menu is set to 'WSI'.

Figura 3.9. Janela *Pre-Distillation*, pré-tratamento da mistura de resíduos-solvente definido pelo usuário.

A aba *Pre-Distillation* permite, segundo a Figura 3.10, que a mistura de interesse seja manipulada de 3 formas:

- *No Pre-Treatment*-nenhum tratamento;
- *User Defined Pre-Treatment*-um tratamento a ser definido pelo usuário;
- *Pre-Distillation (simple distillation for salt elimination)*-uma destilação

simples para remoção de sais.

Figura 3.10. Janela *Pre-Treatment* da mistura de resíduos/solvente, definido pelo usuário.

Caso seja selecionado o *User Defined Pre-Treatment*, um processo do tipo "caixa-preta", segundo a Figura 3.9, é possível especificar:

- o gasto de vapor e eletricidade e de materiais auxiliares (por exemplo, solventes, água ou hidróxido de sódio);
- a mistura de interesse resultante de tal pré-tratamento.

Esta última mistura pode, depois, ser utilizada como o material de real interesse na etapa de *Distillation Step 1*; o resíduo deste pré-tratamento pode, também, ser subsequentemente submetido, por exemplo, às tecnologias de incineração.

Na Figura 3.9, a *Pre-Distillation (simple distillation for salt elimination)* somente poderá ser habilitada, pelo programa, caso água e algum sal tenham sido descritos, na mistura de interesse inicial. Esta *Pre-Distillation* tem por fim separar os compostos orgânicos da água e de sais nela dissolvidos. Neste

caso, informações pormenorizadas sobre tal *Pre-Distillation* podem ser introduzidas, conforme a Figura 3.11. Por exemplo, citam-se a utilização de vapor, o gasto em energia, o uso de nitrogênio etc.

Pre-Treatment	Residue Treatment
<input type="radio"/> No Pre-Treatment	
<input type="radio"/> User-Defined Pre-Treatment	
<input checked="" type="radio"/> Pre-Distillation (simple distillation for salt elimination)	
<input type="checkbox"/> Detailed Water 0.0 kg	
<input checked="" type="checkbox"/> Detailed Steam 1.5 kg	WWTP
<input type="checkbox"/> Detailed Electricity 0.0 kWh	
<input type="checkbox"/> Detailed Nitrogen 0.0 Nm3	
<input type="checkbox"/> Detailed Cooling Water 0.0 kg	
<input type="checkbox"/> Detailed Outlet Air 0.0 Nm3	

Figura 3.11. Janela *Pre-Distillation (simple distillation for salt elimination)* da mistura de resíduos de solventes.

Retomando-se à aba *Distillation Step1*, habilitada na Figura 3.8, quando se escolhe a destilação como opção de tratamento da mistura de interesse, nota-se, pela Figura 3.12, que devem ser definidos, pelo usuário:

- a quantidade e pureza desejada do solvente a ser recuperado a partir da mistura de interesse;

- a tecnologia de destilação, em Lotes ou contínua.

Além disso, detalhes específicos de gastos com vapor e energia podem ser introduzidos, na aba (2) da Figura 3.12, para melhor qualificar esta etapa 1, de destilação.

Na próxima seção, na parte (3) da Figura 3.12, um dos seguintes tratamentos do resíduo resultante da *Distillation Step 1* pode ser especificado:

- WSI - *Waste Solvent Incineration* - incineração em incinerador de resíduos de solventes;

- Cement Kiln* - incineração em fornos de cimenteira;

- WWTP;

-*Distillation Step 2* - subsequente destilação do resíduo, a fim de recuperar um segundo componente que também seja de interesse e esteja presente no resíduo da *Distillation Step 1*.

The screenshot shows the 'Ecosolvent' software interface with the 'Distillation Step 2' configuration window. The window is divided into several sections:

- Recovered Solvent and Distillation Technology (1):**
 - Recovered Solvent: acetone
 - Distillation Technology: Batch Distillation
 - Purity: 4.0 kg, 90%
 - Secondary Components: water (0.3 kg), ethanol (0.14 kg), acetonitrile (0.30 kg), Total (0.44 kg)
- Ancillaries (2):**
 - Ancillary Products: methanol (0.5 kg), Exact Specification
- Residue Treatment (3):**

Component	WSI	Cement kiln	WWTP	Distill.	Total
acetone	100	0.0	0.0	0.0	100
water	0.0	0.0	100	0.0	100
-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
acetonitrile	100	0.0	0.0	0.0	100
Impurity	100	0.0	0.0	0.0	100
Ancillaries	100	0.0	0.0	0.0	100
- Energy and Other (4):**
 - Energy: Steam (amount: not known, production: Steam (average product...)), Electricity (amount: Exact Specification, 5 kWh, production: Electricity CH)
 - Other: Outlet Air Treatme...: Incineration, Nitrogen: not known, Transport: Lorry, Distance: 70 km

Figura 3.12. Janela *Distillation step 1* na seção *Data input* do software *ECOSOLVENT*.

Caso esta última opção também seja escolhida, a janela *Distillation Step 2* mostra as mesmas opções que para a janela *Distillation Step 1*, mas nenhum passo de destilação subsequente pode ser selecionado para o tratamento de resíduos.

Retomando-se à parte (3) da Figura 3.8, se a opção *Incineration* foi inicialmente selecionada para comparação de tratamento, informações sobre os seguintes itens referentes a este processo devem ser especificadas na aba *Incineration* (Figura 3.13):

-*Pre-Treatment*,

- *Incineration Technology*;

- *Transport*.

Em relação ao item *Pre-Treatment* pode-se optar, ou não, por manipular a mistura de interesse, antes da incineração, conforme mostrado na Figura 3.13, de forma análoga ao processo de destilação. Portanto, em caso afirmativo, no campo (1) da Figura 3.13, é possível especificar gastos de energia, vapor e outros itens, que correspondem ao pré-tratamento.

Na parte (2) da Figura 3.13, a *Incineration Technology* – tecnologia de incineração da mistura de interesse deve ser selecionada entre as possibilidades:

-WSI;

-*Cement Kiln*;

-WWTP.

Quanto à tecnologia WSI, esta alberga a possibilidade de que solventes substituam combustíveis como fontes de energia, nesta incineração. Assim, o software calcula quanto vapor (que seria gerado por boilers, pela queima de combustíveis fósseis) se poderia economizar, como eventual propulsor de turbinas, para a produção de energia.

Finalmente, no que tange ao item *Transport*, deve ser especificado, na parte (3) da Figura 3.13, se os resíduos seguirão de trem ou caminhão, e por quantos quilômetros, até o local de incineração.

The screenshot shows the 'Incineration' configuration window in the Ecosolvent software. The window has a menu bar (File, View, Simulation, Info) and a toolbar with icons for navigation and simulation. The main content area is divided into three sections:

- Pre-Treatment:**
 - Radio buttons: No Pre-Treatment, User-Defined Pre-Treatment (1)
 - Pre-Treatment Input:**
 - Steam: kg (Source: Steam (from waste))
 - Electricity: kWh (Source: Electricity UCTE)
 - toluene: kg
 - methanol: kg
 - Pre-Treatment Output:**
 - acetic_acid: kg
 - acetic_anhydride: kg
 - ethanol: kg
 - water: kg
 - Impurity: kg
 - Total: kg
 - Residue Treatment Technology:**
- Incineration Technology (2):**
 - Incineration Technology: (No Detail Information) %
 - Avoided Steam Production:
 - Efficiency of Steam Use: %
- Incineration Transport (3):**
 - Transport: Distance: km

Figura 3.13. Janela *Incineration*, na seção *Data input* do software *ECOSOLVENT*.

Uma vez que a entrada de dados foi concluída, a configuração deve ser salva. A função *Load/Save* está localizado na aba *File* (Figura 3.14). Se uma nova mistura de interesse for especificada, a função *Reset All Values To Default* deve ser usado para excluir todas as informações antes armazenadas.

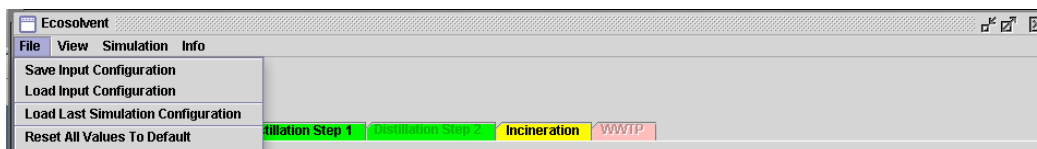


Figura 3.14. Janela menu *File* com as funções *Save*, *Load* e *Reset*.

3.1.1.2.2. Viabilidade de uso do software *ECOSOLVENT* em função das matrizes energéticas da Suíça e do Brasil

Considerando que o software *ECOSOLVENT* emprega diversos parâmetros energéticos suíços, decidimos comparar a matriz energética brasileira (MEB) com a matriz energética suíça (MES), a fim de verificarmos se as conclusões obtidas pelo uso deste programa seriam extrapoláveis para o Brasil.

3.1.1.2.2.1. A matriz energética brasileira

Os dados a seguir expostos foram coletados no site www.mme.gov.br/mme/menu/institucional/ministerio.html, acessado em julho de 2014).

Conforme dados do Plano Nacional de Expansão de Energia (PDE) 2008/2017 (Tabela 3.4) e Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), observados na Tabela 3.3, verifica-se que a MEB é ainda de caráter renovável e dependente da energia hidroelétrica e, em menor escala, da termoelétrica. Há muito tempo, discute-se a urgência em se diversificar a MEB, não apenas para resolver o problema da dependência expressiva de uma única fonte de energia (que nos períodos de seca tem se apresentado muito vulnerável), mas, também, para contemplar as atuais necessidades de diminuição de emissão dos “gases de efeito estufa” (GEE).

As fontes de energia tais como biomassa, nuclear, solar e eólica têm sido consideradas como alternativas para diminuir a dependência da energia hidroelétrica, mas o que se observa, pelas Tabelas 3.3 e 3.4, é um aumento

das usinas de gás, petróleo e carvão mineral, que são fontes emissoras dos GEE. O PDE 2008/2017 prevê, conforme os dados da Tabela 3.4, uma tendência de expansão de uso de fontes fósseis e menores participações de fontes renováveis na MEB.

Tabela 3.3. MEB segundo dados da ANEEL, atualizados em maio de 2014 (fonte: <http://www.mme.gov.br>).

Empreendimentos em operação				
Tipo		Capacidade instalada		Participação em %
		Número de usinas	KW	
Hidroelétrica		1109	87.069.488	63,44
Gás	Natural	116	12.538.531	9,14
	Processo	41	1.747.423	1,17
	Total	157	14.285.954	10,41
Petróleo	Óleo diesel	1166	3.568.352	2,60
	Óleo residual	33	4.083.613	2,98
	Total	1199	7.651.965	5,58
Biomassa	Bagaço de cana	378	9.358.071	6,82
	Licor negro	17	1.657.582	1,21
	Madeira	53	437.635	0,32
	Biogás	24	84.937	0,06
	Casca de arroz	9	36.433	0,03
	Total	481	11.574.658	8,43
Nuclear		2	1.990.000	1,45
Carvão mineral		13	3.389.465	2,47
Eólica		147	3.106.180	2,26
Fotovoltaica		108	9.355	0
Importação	Paraguai		5.650.000	5,46
	Argentina		2.250.000	2,17
	Venezuela		200.000	0,19
	Uruguai		70.000	0,07
	Total		8.170.000	5,95
Total		3.218	137.251.415	100

Tabela 3.4. Previsão da evolução da capacidade instalada, por fonte de geração, em MW, conforme PDE 2008/2017 (fonte: <http://www.epe.gov.br>).

Fontes	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Hidroelétrica ^b	84.374	86.504	89.592	91.480	92.495	95.370	98.231	103.628	110.970	117.506
Nuclear	2.007	2.007	2.007	2.007	2.007	2.007	3.357	3.357	3.357	3.357
Óleo ^c	1.984	3.807	5.713	7.153	7.397	10.463	10.463	10.463	10.463	10.463
Gás natural	8.237	8.237	8.453	8.948	10.527	12.204	12.204	12.204	12.204	12.204
Carvão	1.415	1.415	1.765	2.465	2.815	3.175	3.175	3.175	3.175	3.175
Fonte alternativa ^d	1.256	2.682	5.420	5.479	5.479	5.593	5.593	5.913	6.233	6.233
Gás de processo e vapor	469	959	959	959	959	959	959	959	959	959
Usina termoeletrica indicativa	-	-	-	-	-	-	-	900	900	900
Total	99.742	105.611	113.909	118.491	121.679	129.771	133.982	140.599	148.261	154.797

a) potência instalada em dezembro de cada ano.

b) inclui pequenas centrais hidroelétricas.

c) óleo combustível e óleo diesel.

d) biomassa e eólica.

Conforme se observa na Tabela 3.4, a dependência da MEB, com relação às hidroelétricas, até 2017, gira em torno de 75%. Há oscilações previstas na participação desta fonte devido à diminuição nas chuvas e um pequeno aumento na participação de outras fontes, mas nada muito significativo, conforme observa-se no Gráfico 3.1.

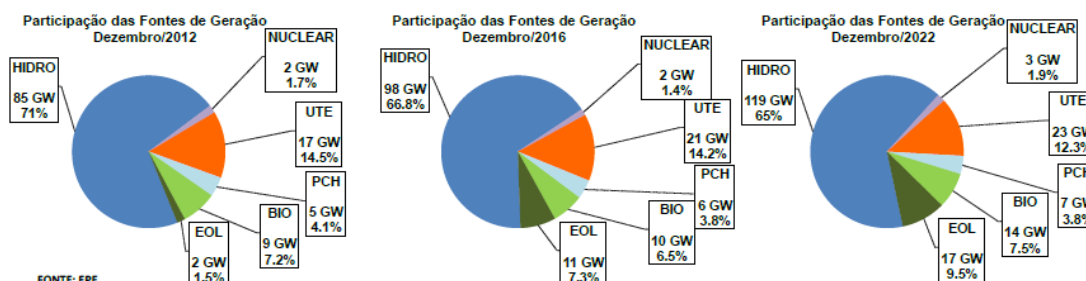


Gráfico 3.1. Evolução da capacidade instalada por fonte de geração (fonte: <http://www.mme.gov.br>).

3.1.1.2.2. A matriz energética suíça

O setor de energia na Suíça é formado por fontes como hidroelétrica, biomassa e nuclear. O país tem poucos recursos energéticos endógenos, sendo importados petróleo, gás e combustível nuclear.

Na Suíça, a eletricidade representa 24% do consumo total de energia. Quanto ao restante, 53% são fornecidos pelo petróleo, 13% pelo gás e 10% por outras fontes (carvão, lenha, dejetos industriais etc.).

Com relação à produção de energia elétrica, a maior parte, 56%, é fornecida por usinas hidroelétricas, e 40% pelas centrais nucleares. As novas energias renováveis contribuem com apenas 4% de eletricidade, dos quais 1% provém de instalações fotovoltaicas (Gráfico 3.2).

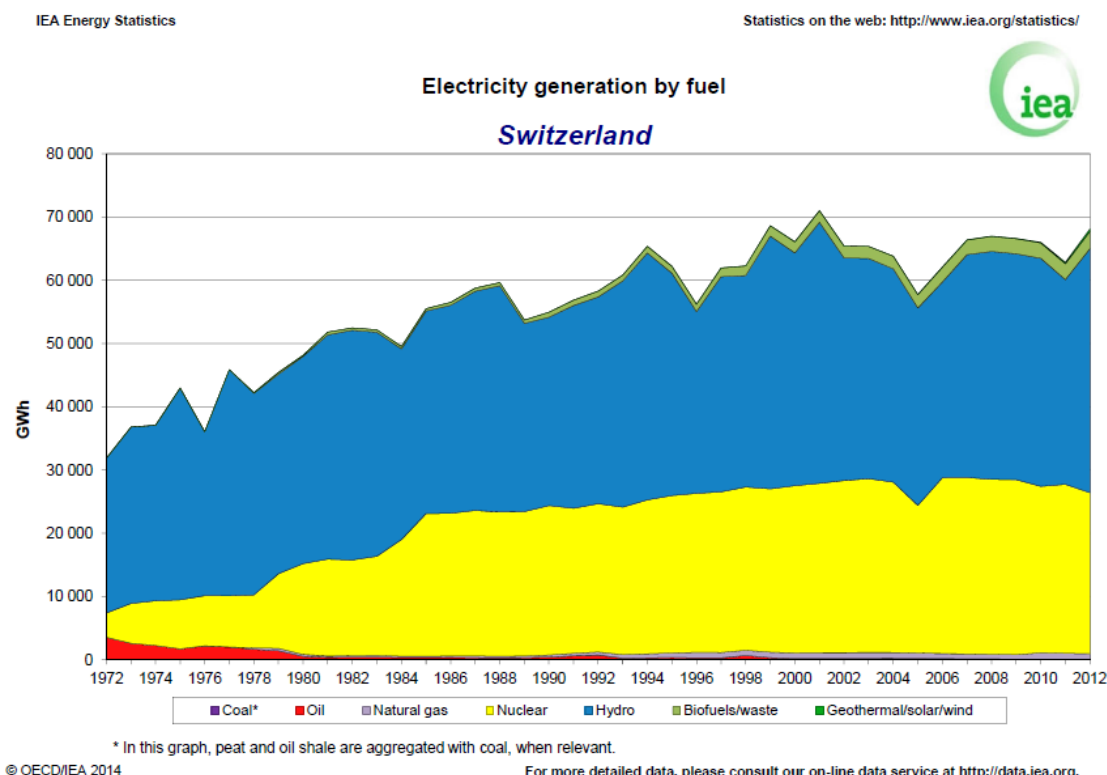


Gráfico 3.2. Geração de eletricidade (em GWh) por tipo de combustível, na Suíça (fonte: <http://www.iea.org/stats/WebGraphs/SWITLAND2.pdf>, acessada em 06/04/15).

3.1.1.2.2.3. Comparação entre a matriz energética brasileira e a suíça

Como observado na Tabela 3.5 a energia nuclear é um importante componente da matriz suíça, sendo que, em 2011, representava aproximadamente 41% da energia total, diminuindo sua participação para 36% em 2012. Já a energia das hidroelétricas correspondia a 53% da energia total, em 2011, e a 58%, em 2012.

A Tabela 3.6 mostra a forte dependência da MEB em relação à energia das hidroelétricas, em 2011, com 80% e, em 2012, com 75%.

A Suíça tende a aumentar a participação da energia hidroelétrica em sua matriz energética, pois, em 2011, o governo suíço decidiu abandonar o uso da energia nuclear e substituí-la, gradualmente, por energias alternativas e, num futuro próximo, esta deverá ser substituída por energia hidroelétrica, energias renováveis e centrais a gás, conforme o estabelecido no *Energy Strategy 2050* (ANEXO C).

Já o Brasil acena para o aproveitamento energético das fontes termoelétricas, visto que vivemos uma época de seca muito severa.

Tabela 3.5. Produção de energia elétrica e calor na Suíça, em 2011 e em 2012
(fonte: IEA. <http://www.iea.org/statistics>).

Produção a partir de:	2011			2012		
	Eletricidade GWh	Calor TJ	Participação da fontes em % em 2011	Eletricidade GWh	Calor TJ	Participação da fontes em % em 2012
Carvão e turfa	0	0	-	0	0	-
Óleo	58	140	0,09	53	457	0,08
Gás	993	3.201	1,5	923	3.759	1,3
Biocombustíveis	436	1.377	0,7	527	1.575	0,8
Resíduos	2.091	1.1221	3,2	2.209	11.084	3
Nuclear	26.710	1.290	41	25.441	1.370	36
Hidroelétrica*	34.133	0	53	40.305	0	58
Geotérmica	0	0	-	0	0	-
Energia solar fotovoltaica	149	0	0,23	320	0	0,46
Energia solar térmica	0	0	-	0	0	-
Eólica	70	0	0,11	88	0	0,13
Marés	0	0	-	0	0	-
Outras fontes**	0	132	-	0	121	-
Produção total	64.640	17.361	64.640	69.866	18.366	69.866

* inclui a produção de plantas de armazenamento bombeado.

** inclui carvão, lenha e dejetos industriais.

Tabela 3.6. Produção de energia elétrica e calor, no Brasil, em 2011 e em 2012
(fonte: IEA. <http://www.iea.org/statistics>).

Produção a partir de:	2011			2012		
	Eletricidade e GWh	Calor TJ	Participação da fontes em % em 2011	Eletricidade GWh	Calor TJ	Participação da fontes em % em 2012
Carvão e turfa	12.379		2,33	14.167		2,56
Óleo	14.796		2,78	19.592		3,55
Gás	25.095		4,72	46.760		8,5
Biocombustíveis	32.234		6,10	35237		6,40
Resíduos	0			0		
Nuclear	15.659		2,94	16.038		2,90
Hidroelétrica*	428.333		80	415.342		75,2
Geotérmica						
Energia solar fotovoltaica						
Energia solar térmica	0	0	0	0	0	0
Eólica	2.705		0,51	5.050		0,91
Marés						
Outras fontes**	556	4780		283	2.415	
Produção total	531.757	4780	531.757	552.469	2.415	552.469

* inclui a produção de plantas de armazenamento bombeado.

** inclui carvão, lenha e dejetos industriais.

3.1.2. Métodos de avaliação dos riscos e de adequação ambiental das reações trabalhadas em Química Orgânica Experimental

3.1.2.1. O sistema de pontuação de riscos da *National Fire Protection Association-USA*

Em uma primeira etapa, decidimos catalogar todos os produtos químicos envolvidos em alguns experimentos selecionados de Química Orgânica Experimental, rotineiramente executados no IQUSP, sejam estes reagentes ou produtos. Em seguida, associamos a estes produtos químicos os códigos numéricos de “risco à saúde”/”inflamabilidade”/”reatividade”, da *National Fire Protection Association-USA* (NFPA).

Posteriormente, para cada experimento, calcularam-se as somatórias dos correspondentes códigos e sugeriram-se mudanças nos materiais de modo a que levassem a uma menor contribuição possível de riscos. Por exemplo, cita-se a troca de metanol (códigos NFPA 1/3/0) por etanol (0/3/0) como solvente de reação, e de acetato de etila (1/3/0) ou éter etílico (2/4/1), por DCM (2/1/0) como solvente para extração.

A NFPA704 apresenta, de forma simples, a classificação dos riscos de um material pelo Diagrama (ou Diamante) de Hommel (Figura 3.15).



Figura 3.15. Diagrama ou Diamante de Hommel (fonte: <http://www.nfpa.org>, acessada em 22/10/14).

Cada divisão corresponde a uma cor, sendo que o vermelho indica o nível de risco para inflamabilidade, o azul para a saúde, o amarelo para a reatividade química e o branco pode abrigar informações para riscos específicos, representados por determinados símbolos. Cada código de risco é classificado numa escala de 0 (sem risco) a 4 (grande/grave risco), (Anexo D).

3.1.2.2. A Economia Atômica

Na busca por reações químicas mais eficientes, ou seja, nas quais a rota sintética incorpore o máximo da massa dos reagentes nos produtos, Trost, difundiu, na década de 1990, o conceito de Economia Atômica (EA) (TROST).

Segundo Trost, EA é um parâmetro para medir a eficiência de uma reação que, segundo ele, não deve ser medida apenas por suas químio, régio, diastereo ou enantiosseletividade ou pelo seu rendimento.

Normalmente, o cálculo de rendimento percentual da reação é feito considerando-se a quantidade máxima (mols, massa ou volume) de produto obtido a partir de uma determinada quantidade de reagente. Nesse cálculo, não se consideram os subprodutos formados, o solvente usado, o excesso de reagentes ou o uso de auxiliares (quando usados), conforme mostra a Equação 1.

Equação 1 $\text{Rendimento percentual} = \text{rendimento real} / \text{rendimento teórico} \times 100\%$

Para se contemplar a eficiência de uma reação, segundo Trost, deve-se considerar não apenas o rendimento percentual, mas a incorporação de toda massa dos reagentes nos produtos desejados (Equação 2). Além disso, uma reação eficiente não deverá gerar resíduo ou, caso o gere, que seja tal como

água e/ou substâncias que não sejam ambientalmente prejudiciais. Normalmente, as reações em uma única etapa são mais átomo-econômicas do que as que ocorrem em várias etapas, pois estas, geralmente, formam, em cada etapa, resíduos e nem sempre os reagentes são totalmente consumidos.

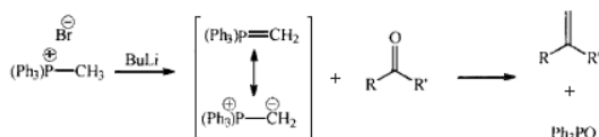
Equação 2 $EA \% = (\text{M.M. do produto desejado}) / (\sum \text{M.M. de todas substâncias produzidas}) \times 100$

onde MM é a massa molar.

Como a identificação dos subprodutos nem sempre é fácil de ser realizada, o cálculo de EA pode ser feito pela equação denominada “percentual de economia de átomos” (EA%), mostrada na Equação 3.

Equação 3 $EA \% = \text{M.M. dos átomos utilizados} / \text{M.M. de todos os reagentes} \times 100$

Alguns exemplos de reações com alta EA são as reações de *Diels-Alder*, os rearranjos inter- e intramoleculares, as reações com catálise e biocatálise. As reações tais como as de eliminação, acilação de *Friedel-Crafts* e as substituições são exemplos de baixa EA. Outro exemplo de baixa EA, para ilustrar o cálculo, é a seguinte reação de *Wittig*, entre um composto carbonílico e o sal do brometo de metil-trifenil-fosfônio, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{CH}_3\text{Br}]$, na qual, de um total de 357 g, apenas 14 g são transferidos para cada mol do produto final.



Esquema 1. Um exemplo de reação de Wittig.

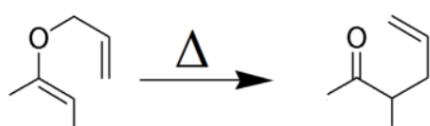
Cálculo de EA segundo a equação 3:

Massa molar do metil-trifenil-fosfônio=357 g/mol.

Massa molar do -CH₂- = 14 g/mol.

$$EA_{\%} = 14/357 \times 100 = 3,9 \%$$

Um exemplo de alta EA é a reação de Rearranjo de Claisen, mostrado no Esquema 2.



Esquema 2. Um exemplo de Rearranjo de Claisen.

Cálculo de EA segundo a equação 3:

Massa molar do reagente=134 g/mol.

Massa molar do produto=134 g/mol.

$$EA_{\%} = 134/134 \times 100 = 100 \%$$

A reação apresenta 100% de EA, pois todos os átomos estão incorporados no produto.

3.2. Materiais

3.2.1. Misturas de solventes e sistemas de destilação a serem usados na comparação entre destilação e incineração, pelo emprego do software *ECOSOLVENT*

Para a avaliação do impacto ambiental no reaproveitamento de determinados solventes, decidimos acompanhar alguns dos processos de destilação, corriqueiramente efetuados no STRES, elaborando-se os seus balanços de material e de energia. As misturas escolhidas, apresentadas na Tabela 3.7, foram destiladas e amostras de destilados foram recolhidas, em diferentes faixas de ebulição e, posteriormente, analisadas por CG.

Tabela 3.7. Misturas e sistemas de destilação utilizados na comparação de impacto ambiental.

Lote	Mistura	Volume recebido no 2º. semestre de 2013 (L)	Composição inicial	Energia gasta na destilação (kWh)	Água gasta na refrigeração (L)	Tipo de coluna usada na destilação
1	n-hexano/DCM de cromatografia em coluna	35	50% n-hexano e 44% DCM ¹	232	40	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>
2	n-hexano/DCM de cromatografia em coluna	27	55% n-hexano e 39% DCM ¹	86	-	<i>spinning band</i>
3	DCM/metanol recuperado de extrações	17	87% DCM ² e 13% metanol	170	-	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>
4	DCM/n-hexano de cromatografia em coluna	54	95% DCM ²	24	-	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>
5	ciclo-hexano de micro-emulsões	48	99% ciclo-hexano ²	68	-	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>
6	clorofórmio de extrações	41	99% clorofórmio ²	62	-	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>
7	etanol de limpeza	100	90% etanol ¹	56	-	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>
8	tolueno de micro-emulsões	8,5	99% tolueno ²	26	-	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>
9	etanol de limpeza	80	88% etanol ¹	133	-	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>
10	etanol de limpeza	165	83% etanol ¹	43	-	enchimento de anéis de <i>Raschig</i>

composição determinada por: ¹-densidade; ² CG, usando-se curvas de calibração (ver Anexo H).

Os Lotes 1 e 2 resultaram de misturas semelhantes (por densidade) que foram combinadas para a obtenção de quantidades adequadas para a destilação em coluna de fracionamento com enchimento constituído por anéis de *Raschig* (Lote 1) e em sistema do tipo *spinning band* (Lote 2). As composições relativas de n-hexano e DCM (em percentagem), nas misturas dos Lotes 1 e 2, foram determinadas a partir de curva de calibração construída com amostras preparadas (em massa / massa) dos dois solventes.

Os teores de etanol nas frações dos Lotes 7, 9 e 10 foram determinados a partir das densidades das amostras, conforme tabela apresentada no Anexo G.

As quantidades de DCM nos Lotes 3 e 4 foram determinadas, respectivamente, usando-se a curva de calibração definida com base nas análises por CG de misturas (massa / massa) de DCM / metanol e n-hexano / DCM (usada para os Lotes 1 e 2), conforme tabela apresentada no Anexo G.

Para o ciclo-hexano (Lote 5), o clorofórmio (Lote 6) e o tolueno (Lote 8), os seus teores foram diretamente determinados, por CG, a partir das integrações das áreas dos sinais.

Os resíduos destinados à incineração seguem de caminhão por 30 km até a incineradora.

3.2.2. Experimentos típicos de Química Orgânica Experimental a serem analisados

Contemplando-se a proposta de minimização de riscos nas experiências de QOE, as seguintes reações foram realizadas pelo método consolidado

atualmente nas disciplinas de QOE e comparadas às similares, no que tange à somatória dos pontos NFPA e EA, conforme descrito no Anexo E.

As reações selecionadas para estudo foram:

- a) síntese da acetanilida;
- b) bromação da acetanilida;
- c) síntese do brometo de n-butila.

Estas reações foram escolhidas por serem comuns à maioria dos cursos ministrados e por apresentarem aspectos de periculosidade que poderiam ser minimizados, tais como: uso de ácido clorídrico concentrado em a), o uso de bromo líquido, em b), e ácido bromídrico concentrado, em c).

No caso a), a síntese realizada de acordo com o método 1 de Vogel (VOGEL, 3^o edição) foi comparada com a do método de Bell (BELL), no qual se usa água, como solvente, e não se usa HCl concentrado.

Para o caso b), em vez de se utilizar bromo líquido, conforme descrito por Vogel (VOGEL, 3^o edição), procedeu-se ao emprego de brometo de potássio e nitrato de amônio cérico ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆), conforme recomenda Chandrasekaran (CHANDRASEKARAN) e bromato de potássio e ácido bromídrico, conforme recomenda Shatz (SHATZ).

Quanto ao caso c), em lugar de se empregar ácido bromídrico concentrado e ácido sulfúrico, de acordo com Vogel (VOGEL, 5^o edição) foi usado brometo de potássio e ácido sulfúrico, conforme Dias e Willianson (DIAS e WILLIANSON).

4. Resultados

4.1. Referentes à comparação entre a destilação e a incineração de solventes

No anexo I, acham-se os gráficos gerados pelo *ECOSOLVENT* de acordo com dados obtidos a partir das destilações dos Lotes de 1 a 10, em comparação com a incineração. Os pontos referentes ao EI99 são apresentados usando-se o *Box-Whisker Plot*, conforme descrito no anexo J.

Para o cálculo dos EI99, referentes às destilações, foram somadas as massas do material de interesse que foi recuperado, tomando-se por base as concentrações deste, em cada fração obtida, em relação ao somatório das massas de todas as frações coletadas.

Os dados referentes ao consumo de energia (em kW) foram calculados, em função do tempo de uso dos equipamentos usados na destilação das misturas listadas na Tabela 3.7; a água gasta (em L, por hora de destilação) foi calculada apenas para a destilação do Lote 1, pois para os outros Lotes, a água foi reciclada.

Tabela 4.1. Massa e pureza dos solventes recuperados e usados para o cálculo do EI99.

Lote	Massa usada para calcular o EI99 (kg)	Pureza média ponderada pelas massas das frações do solvente recuperado (%)
1	13,1	DCM (76,9) e n-hexano (99,9)
2	6,4	DCM (90,7) e n-hexano (97,3)
3	17,1	DCM (94,7) e metanol (98,7)
4	3,7	98
5	6,2	98,2
6	6,8	98,3
7	3,2	86,3
8	3,2	99,9
9	7,1	87,4
10	6,7	88,8

4.1.1. Destilação do Lote 1 em coluna com enchimento de anéis de *Raschig*

A massa inicial de mistura foi 13,9 kg e a massa recuperada foi 13,1 kg. A Tabela 4.1.1 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.2).

Tabela 4.1.1. Composição das frações coletadas e analisadas por CG para o Lote 1.

Fração	Massa de cada componente na mistura (kg)	Composição (%)	Massa de A (DCM) e B (n-hexano) recuperados (kg)
A	6,1	76,9 DCM	5,99
B	6,95	99,2 n-hexano	4,94

Tabela 4.1.2. Comparação dos EI99 para destilação x incineração para n-hexano x DCM (Lote 1), extraída do Gráfico 4.1 (Anexo I) gerado pelo *ECOSOLVENT*.

Recuperação do DCM	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	1,7	0
Transporte	-	0,63
Recuperação do n-DCM (destilação 1)	-0,88	-
Total	8,6	4,5
Recuperação do n-hexano	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	1,7	0
Transporte	-	0,63
Recuperação do n-hexano (destilação 1)	-1,0	-
Total	9,4	4,2

4.1.2. Destilação do Lote 2 em aparelho *spinning band*

A massa inicial de solvente foi 6,6 kg e a massa recuperada foi 6,4 kg. A Tabela 4.1.3 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.4).

Tabela 4.1.3. Composição das frações coletadas e analisadas por CG para o Lote 2.

Fração	Massa de cada componente na mistura (kg)	Composição (%)	Massa de A (DCM) e B (n-hexano) recuperados (kg)
A	3,3	90,7 DCM	2,96
B	3,1	97,3 n-hexano	3,00

Tabela 4.1.4. Comparação dos EI99 para destilação x incineração referente a n-hexano x DCM (Lote 2), extraída do Gráfico 4.2 (Anexo I) gerado pelo *ECOSOLVENT*.

Resultados para a recuperação do DCM	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	0,63	0
Emissões	4,9	-
Transporte	-	0,61
Recuperação do DCM	-0,82	-
Total	1,7	2,6
Resultados para a recuperação do n-hexano	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	0,63	0
Emissões	6,4	-
Transporte	-	0,63
Recuperação do n-hexano	-0,70	-
Total	2,0	2,4

4.1.3. Destilação do Lote 3 em coluna com enchimento de anéis de *Raschig*

A massa inicial de solvente foi 17,2 kg e a massa recuperada foi 17,1 kg. A Tabela 4.1.5 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.6).

Tabela 4.1.5. Composição das frações coletadas e analisadas, por CG, para o Lote 3.

Fração	Massa de solvente recuperado (kg)	Composição (%)	Massa de DCM recuperado (kg)
A	15,1	94,7 DCM	14,7
B	2,24	98,7 metanol	2,22

Tabela 4.1.6. Comparação dos EI99 para destilação x incineração referente ao DCM (Lote 3), extraída do Gráfico 4.3 (Anexo I), gerado pelo *ECOSOLVENT*.

	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	1,5	0
Auxiliares	1,0	3,5
Transporte	0	0,65
Recuperação do DCM	-2,4	-
Total	2,9	6,4

4.1.4. Destilação do Lote 4 em coluna com enchimento de anéis de *Raschig*

A massa inicial de solvente foi 4,1 kg (volume = 4 L) e a massa recuperada foi 3,7 kg. A Tabela 4.1.7 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.8).

Tabela 4.1.7. Composição das frações coletadas e analisadas, por CG, para o Lote 4.

Fração	Massa de solvente recuperado (kg)	Composição (%)	Massa de DCM recuperado (kg)
A	3,7	98 DCM	3,63

Tabela 4.1.8. Comparação dos EI99 para destilação x incineração para o DCM (Lote 4), extraída do Gráfico 4.4 (Anexo I) gerado pelo *ECOSOLVENT*.

	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	0,23	0
Auxiliares	-	0,93
Transporte	0	0,63
Recuperação do DCM	-0,66	-
Total	0,44	2,4

4.1.5. Destilação do Lote 5 em coluna com enchimento de anéis de *Raschig*

A massa inicial de solvente foi 6,2 kg (volume = 9 L) a massa recuperada foi 6,1 kg. A Tabela 4.1.9 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.10).

Tabela 4.1.9. Composição das frações coletadas e analisadas, por CG, para o Lote 5.

Fração	Massa de solvente recuperado (kg)	Composição (%)	Massa de ciclo-hexano recuperado (kg)
A	6,2	98,2	6,1

Tabela 4.1.10. Comparação dos EI99 para destilação x incineração para o ciclo-hexano (Lote 5), extraída do Gráfico 4.5 (Anexo I) gerado pelo *ECOSOLVENT*.

	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	0,60	0
Transporte	0	0,63
Recuperação do ciclo-hexano	-1,8	0
Total	0,62	2,6

4.1.6. Destilação do Lote 6 em coluna com enchimento de anéis de *Raschig*

A massa inicial de solvente foi 7,0 kg e a massa recuperada foi 6,8 kg. A Tabela 4.1.11 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.12).

Tabela 4.1.11. Composição das frações coletadas e analisadas, por CG, para o Lote 6.

Fração	Massa de solvente recuperado (kg)	Composição (%)	Massa de clorofórmio recuperado (kg)
A	6,8	98,3	6,6

Tabela 4.1.12. Comparação dos EI99 para destilação x incineração para o clorofórmio (Lote 6), extraída do Gráfico 4.6 (Anexo I) gerado pelo ECOSOLVENT.

	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	0,60	0
Transporte	0	0,70
Recuperação do clorofórmio	-2,1	-
Total	1,3	3,7

4.1.7. Destilação do Lote 7 em coluna com enchimento de anéis de Raschig

A massa inicial de solvente foi 3,3 kg (volume = 4 L) e a massa recuperada foi 3,2 kg. A Tabela 4.1.13 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.14).

Tabela 4.1.13. Composição das frações coletadas e analisadas, por CG, para o Lote 7.

Fração	Massa de solvente recuperado (kg)	Composição (%)	Massa de etanol recuperado (kg)
A	3,2	86,3	2,76

Tabela 4.1.14. Comparação dos EI99 para destilação x incineração para o etanol (Lote 7), extraída do Gráfico 4.7 (Anexo I) gerado pelo ECOSOLVENT.

	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	0,43	0
Transporte	0	0,65
Recuperação do etanol	-0,55	-
Total	0,60	1,3

4.1.8. Destilação do Lote 8 em coluna com enchimento de anéis de *Raschig*

A massa inicial de solvente foi 3,3 kg (volume = 4 L) e a massa recuperada foi 3,2 kg. A Tabela 4.1.15 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.16).

Tabela 4.1.15. Composição das frações coletadas e analisadas, por CG, para o Lote 8.

Fração	Massa de solvente recuperado (kg)	Composição (%)	Massa de tolueno recuperado (kg)
A	3,20	99,9	3,19

Tabela 4.1.16. Comparação dos EI99 para destilação x incineração para o tolueno (Lote 8), extraída do Gráfico 4.8 (Anexo I) gerado pelo *ECOSOLVENT*.

	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	0,24	0
Transporte	-	0,64
Recuperação do tolueno	-0,90	-
Total	0,40	1,6

4.1.9. Destilação do Lote 9 em coluna com enchimento de anéis de *Raschig*

A massa inicial de solvente foi 7,2 kg (volume = 9 L) e a massa recuperada foi 7,1 kg. A Tabela 4.1.17 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.18).

Tabela 4.1.17. Composição das frações coletadas e analisadas, por CG, para o Lote 9.

Fração	Massa de solvente recuperado (kg)	Composição (%)	Massa de etanol recuperado (kg)
A	7,1	87,4	6,21

Tabela 4.1.18. Comparação dos EI99 para destilação x incineração para o etanol (Lote 9), extraída do Gráfico 4.9 (Anexo I) gerado pelo *ECOSOLVENT*.

	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	1,0	0
Transporte	-	0,63
Recuperação do etanol	-1,1	-
Total	1,8	2,0

4.1.10. Destilação do Lote 10 em coluna com enchimento de anéis de *Raschig*

A massa inicial de solvente foi 6,8 kg (volume = 8 L) e a massa recuperada foi 6,7 kg. A Tabela 4.1.19 mostra os resultados das análises, por CG, das frações recolhidas em diferentes temperaturas e usadas para a comparação entre EI99 destilação e EI99 incineração (Tabela 4.1.20).

Tabela 4.1.19. Composição das frações coletadas e analisadas, por CG, para o Lote 10.

Fração	Massa de solvente recuperado (kg)	Composição (%)	Massa de etanol recuperado (kg)
A	6,73	88,8	5,98

Tabela 4.1.20. Comparação dos EI99 para destilação x incineração para o etanol (Lote 10), extraída do Gráfico 4.10 (Anexo I) gerado pelo *ECOSOLVENT*.

	EI99 destilação	EI99 incineração
Energia	0,7	0
Transporte	-	0,63
Recuperação do etanol	-1,1	-
Total	1,5	2,0

A Tabela 4.1.21 resume, para cada Lote analisado, os valores de EI99 para a destilação e para a incineração.

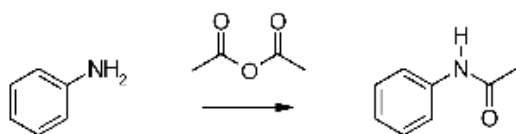
Tabela 4.1.21. Comparação dos EI99 para destilação x incineração referente aos Lotes 1 a 10.

Mistura	Lote	EI99 destilação	EI99 incineração
n-hexano/DCM de cromatografia em coluna	1	8,6 (DCM); 9,4 (n-hexano)	4,5 (DCM); 4,2 (n-hexano)
n-hexano/DCM de cromatografia em coluna	2	1,7 (DCM); 2,0 (n-hexano)	2,6 (DCM); 2,4 (n-hexano)
DCM /metanol recuperado de extrações	3	2,9	6,4
DCM/n-hexano de cromatografia em coluna	4	0,44	2,4
ciclo-hexano de micro-emulsões	5	0,62	2,6
clorofórmio de extrações	6	1,3	3,7
etanol de limpeza	7	0,6	1,3
tolueno de micro-emulsões	8	0,4	1,6
etanol de limpeza	9	1,8	2,0
etanol de limpeza	10	1,5	2,0

4.2. Referentes às modificações nos experimentos realizados nos cursos de Química Orgânica Experimental

4.2.1. Síntese da acetanilida

A síntese da acetanilida (Esquema 4.1) é uma reação que ilustra a reação de adição nucleofílica à carbonila, seguida de eliminação (COSTA).



Esquema 4.1. Síntese da acetanilida.

A somatória de pontos NFPA para a síntese da acetanilida (descrita por Vogel, em I.1, Capítulo IV, 45 Método 1, 3ª edição, Anexo E) está na Tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1. Pontos NFPA para a síntese da acetanilida, descrita por VOGEL.

	<i>health</i>	<i>fire</i>	<i>reactivity</i>	<i>specific hazard</i>	pontos totais
Água	0	0	0		0
Ácido clorídrico conc.	3	0	0		3
Anilina	3	2	0		5
Anidrido acético	3	2	2	W	7
Acetato de sódio	1	1	0		2
Etanol	0	3	0		3
Acetanilida	1	1	0		2
					22

A somatória de pontos NFPA para a síntese da acetanilida, segundo a modificação proposta por Bell (BELL), descrita em I.2, Anexo E, está na Tabela 4.2.2.

Tabela 4.2.2. Pontos NFPA para a modificação proposta por BELL, (I.2, Anexo E).

	<i>health</i>	<i>fire</i>	<i>reactivity</i>	<i>specific hazard</i>	pontos totais
Água	0	0	0		0
Anilina	3	2	0		5
Anidrido acético	3	2	2	W	7
Etanol	0	3	0		3
Acetanilida	1	1	0		2
					17

Com os dados das Tabelas 4.2.3 e 4.2.4 podemos calcular a $EA_{\%1}$ para a síntese da acetanilida segundo VOGEL descritos em I.1, (Capítulo IV, 45 Método 1, 3ª edição) e a $EA_{\%2}$ para a modificação ao método I.1, conforme BELL, descritos em I.2, Anexo E, respectivamente, conforme Equação 3.

$$EA_{\%1} = (135/195) \times 100 = 69 \%$$

$$EA_{\%2} = (135/195) \times 100 = 69 \%$$

Tabela 4.2.3. Dados para o cálculo da EA para o a síntese da acetanilida segundo Vogel (I.1. Capítulo IV, 45 Método 1, 3ª edição, Anexo E).

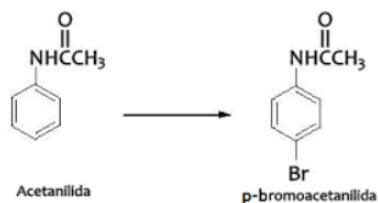
Reagente		Átomos utilizados		Átomos não utilizados	
Fórmula	MM	Fórmula	MM	Fórmula	MM
C ₆ H ₇ N	93	C ₆ H ₆ N	92	H	1
C ₄ H ₆ O ₃	102	C ₂ H ₃ O	43	C ₂ H ₃ O ₂	59

Tabela 4.2.4. Dados para o cálculo da EA para o modificação ao método I.1, segundo Bell (I.2, AnexoE).

Reagente		Átomos utilizados		Átomos não utilizados	
Fórmula	MM	Fórmula	MM	Fórmula	MM
C ₆ H ₇ N	93	C ₆ H ₆ N	92	H	1
C ₄ H ₆ O ₃	102	C ₂ H ₃ O	43	C ₂ H ₃ O ₂	59

4.2.2. Bromação da acetanilida

Muitas aulas experimentais de QOE incluem a bromação da acetanilida para ilustrar uma reação de substituição eletrofílica aromática. Para este fim, usa-se o bromo líquido (Br₂), segundo Vogel (VOGEL), que é um forte agente oxidante, corrosivo e irritante para as vias respiratórias e olhos e pode reagir explosivamente com alumínio. A fim de minimizar os riscos na execução desta reação, algumas propostas alternativas foram sugeridas para substituir o uso do Br₂. A primeira sugestão foi a reação entre brometo de potássio (KBr) e nitrato de amônio cérico ((NH₄)₂Ce(SO₄)₃), para obtenção do Br₂ *in situ*, conforme Chandrasekaran (II.2, Anexo E). A segunda sugestão foi a obtenção do Br₂ *in situ* a partir da reação entre bromato de potássio (KBrO₃) e ácido bromídrico (HBr) concentrado (48 %), conforme Schatz (II.3, Anexo E).



Esquema 4.2. Síntese da p-bromoacetanilida.

Tabela 4.2.5. Pontos NFPA para a bromação da acetanilida, descrita por Vogel (II.1, Anexo E).

	<i>health</i>	<i>fire</i>	<i>reactivity</i>	<i>specific hazard</i>	pontos totais
Acetanilida	1	1	0		2
Ácido acético glacial	2	2	2		6
Bromo líquido	4	0	0	OX	4
Etanol	0	3	0		3
Água	0	0	0		0
Carvão ativo	1	1	1		3
p-Bromoacetanilida	4	0	0	OX	4
Metabissulfito de sódio	2	1	2		5
					27

Tabela 4.2.6. Pontos NFPA para síntese da p-bromoacetanilida, descrita Chandrasekaran (II.2, Anexo E).

	<i>health</i>	<i>fire</i>	<i>reactivity</i>	<i>specific hazard</i>	pontos totais
Acetanilida	1	1	0		2
Brometo de potássio	1	0	0		1
Nitrato de amônio cérico	2	1	2	OX	5
Etanol	0	3	0		3
Água	0	0	0		0
p-Bromoacetanilida	4	0	0	OX	4
Metabissulfito de sódio	2	1	2		5
					20

Tabela 4.2.7. Pontos NFPA para síntese da p-bromoacetanilida, descrita por Schatz (III.3, Anexo E).

	<i>health</i>	<i>fire</i>	<i>reactivity</i>	<i>specific hazard</i>	pontos totais
Acetanilida	1	1	0		2
Bromato de potássio	1	0	0	OX	1
Ácido acético glacial	2	2	2	OX	6
Ácido bromídrico	3	0	0		3
Etanol	0	3	0		3
p-Bromoacetanilida	4	0	0	OX	4
Metabissulfito de sódio	2	1	2		5
					24

Com os dados das Tabelas 4.2.8, 4.2.9 e 4.2.10, podemos calcular $EA_{\%1}$, $EA_{\%2}$ e $EA_{\%3}$ para as sínteses da p-bromoacetanilida, descritas por Vogel (II.1), Chandrasekaran (II.2) e Shatz (III.3), respectivamente, conforme Equação 3:

$$EA_{\%1} = (214/295) \times 100 = 73 \%$$

$$EA_{\%2} = (214/254) \times 100 = 84 \%$$

$$EA_{\%3} = (214/216) \times 100 = 99 \%$$

Tabela 4.2.8. Dados para o cálculo da $EA_{\%1}$ para a síntese da p-bromoacetanilida, descrita por Vogel (II.1, Anexo E).

Reagente		Átomos utilizados		Átomos não utilizados	
Fórmula	MM	Fórmula	MM	Fórmula	MM
C ₈ H ₉ ON	135	C ₈ H ₈ ON	134	H	1
Br ₂	160	Br	80	Br	80
CH ₃ CO ₂ H	60	-	-	CH ₃ CO ₂ H	60

Tabela 4.2.9. Dados para o cálculo da $EA_{\%2}$ para a síntese da p-bromoacetanilida, descrita por Chandrasekaran (II.2, Anexo E).

Reagente		Átomos utilizados		Átomos não utilizados	
Fórmula	MM	Fórmula	MM	Fórmula	MM
C ₈ H ₉ ON	135	C ₈ H ₈ ON	134	H	1
KBr	119	Br	80	K	39

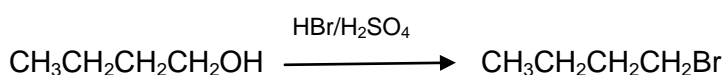
Tabela 4.2.10. Dados para o cálculo da $EA_{\%3}$ para a síntese da p-bromoacetanilida, descrita por Shatz (II.3, Anexo E).

Reagente		Átomos utilizados		Átomos não utilizados	
Fórmula	MM	Fórmula	MM	Fórmula	MM
C ₈ H ₉ ON	135	C ₈ H ₈ ON	134	H	1
HBr	81	Br	80	H	1

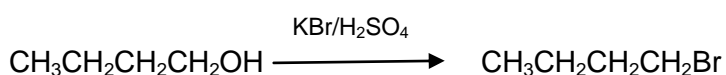
4.2.3. Síntese do brometo de n-butila

Um exemplo importante de S_N2 é na síntese do brometo de n-butila, pela reação do n-butanol com ácido bromídrico. É uma das mais simples e conhecidas reações de síntese orgânica. Os álcoois reagem facilmente com os

haletos de hidrogênio para formação dos haletos de alquila. A reação pode ser realizada, fazendo-se passar uma corrente do haleto de hidrogênio sob a forma gasosa anidra através do álcool ou aquecendo uma mistura do álcool com uma solução aquosa de ácido halídrico. No caso do brometo de n-butila sua obtenção pode-se dar segundo os Esquemas 4.3 ou 4.4.



Esquema 4.3. Síntese do brometo de n-butila (conforme VOGEL)



Esquema 4.4. Síntese do brometo de n-butila (conforme DIAS e WILLIANSON)

As reações de S_N em alcoóis são catalisadas por ácidos fortes para protonar o oxigênio da hidroxila e facilitar a saída de água, sendo necessário que se adicione, por exemplo, ácido sulfúrico, que tem caráter desidratante.

A fim de minimizarem os riscos na execução desta reação (segundo a proposta de Vogel, III.1, Anexo E), foi sugerido tratar brometo de potássio com ácido sulfúrico (Esquema 4.4) conforme DIAS e WILLIANSON (III.2, Anexo E).

Tabela 4.2.11. Pontos NFPA para síntese do brometo de n-butila (descrita por VOGEL, III.1, Anexo E).

Substância	<i>health</i>	<i>fire</i>	<i>reactivity</i>	<i>specific hazard</i>	pontos totais
n-Butanol	1	3	0		4
Ácido bromídrico 48%	3	0	0	COR	3
Ácido sulfúrico concentrado	3	0	2	COR	5
Ácido clorídrico concentrado	3	0	0	COR	3
Bicarbonato de sódio	1	0	0		1
Trióxido de enxofre	2	0	0		2
Brometo de n-butila	2	3	0		5
					23

Tabela 4.2.12. Pontos NFPA para a síntese do brometo de n-butila descrita por DIAS e WILLIANSO, (III.2, Anexo E).

Substância	<i>health</i>	<i>fire</i>	<i>reactivity</i>	<i>specific hazard</i>	pontos totais
n-Butanol	1	3	0		4
Brometo de potássio	1	0	0		1
Ácido sulfúrico concentrado	3	0	2	W	5
n-Bromobutano	2	3	0		5
Bissulfato de potássio	2	1	1		4
Bicarbonato de sódio	1	0	0		1
					20

Com os dados das Tabelas 4.2.13, e 4.2.14 podemos calcular $EA_{\%1}$ e $EA_{\%2}$ para as sínteses do brometo de n-butila, segundo os procedimentos descritos por Vogel (III.1, Anexo E) e DIAS e WILLIANSO (III.2, Anexo E), respectivamente, conforme Equação 3:

$$EA_{\%1} = (137/155) \times 100 = 88 \%$$

$$EA_{\%2} = (137/193) \times 100 = 71 \%$$

Tabela 4.2.13. Dados para o cálculo da $EA_{\%1}$ para a síntese do brometo de n-butila (descrita por Vogel, III.1, Anexo E).

Reagente		Átomos utilizados		Átomos não utilizados	
Fórmula	MM	Fórmula	MM	Fórmula	MM
$C_4H_{10}O$	74	C_4H_9	57	OH	17
HBr	81	Br	80	H	1

Tabela 4.2.14. Dados para o cálculo da $EA_{\%2}$ para a síntese do brometo de n-butila (descrita por DIAS e WILLIANSO, III.2, Anexo E).

Reagente		Átomos utilizados		Átomos não utilizados	
Fórmula	MM	Fórmula	MM	Fórmula	MM
$C_4H_{10}O$	74	C_4H_9	57	OH	17
KBr	119	Br	80	K	39

5. Discussão e conclusões

5.1. Referentes ao uso do Eco – indicador 99 para comparação entre destilação e incineração

Tomando-se como válido o uso do software *ECOSOLVENT*, devido à certa similaridade entre as matrizes energéticas do Brasil e da Suíça, e observando-se os dados da Tabela 4.1.21, todos os tratamentos, como era de se esperar, apresentam impactos ambientais.

No que tange ao Lote 1, a recuperação dos solventes, por destilação é altamente desvantajosa. Isto se deve, principalmente, pelo gasto energético e geração de emissões envolvidos no processo (EI99 (energia) = 1,7 (DCM) e 1,7 (n-hexano); EI99 (resíduos e emissões) = 4,9 (DCM) e 6,4 (n-hexano); conforme a Tabela 4.1.2), que não são compensados pelo impacto de recuperação dos solventes (EI99 = -0,88 (DCM) e -1,0 (n-hexano); conforme Tabela 4.1.2).

Para o Lote 2, caso em que os solventes foram separados em aparelhagem do tipo *spinning band*, há uma completa reversão de conclusão, tornando-se a recuperação menos impactante do que a incineração, por conta das drásticas diminuições de gastos de energia e de geração de resíduos e de emissões na destilação (EI99 (energia)=0,63 (DCM) e 0,63 (n-hexano); EI99

(emanações)=0,7 (DCM) e 0,7 (n-hexano); conforme Tabela 4.1.4), devido à maior eficiência do sistema de destilação.

É interessante notar que a destilação, para os Lotes 3-10, apresenta impacto menor do que a incineração, chegando a diferenças significativas, exceto nos casos dos Lotes 9 e 10, nos quais as quantidades de etanol são maiores do que no caso do Lote 7, tornando a separação relativamente mais impactante do que a incineração. Para todos estes casos, de modo geral, pode-se dizer que a recuperação dos solventes compensou, em parte, o gasto energético e a geração de resíduos e de emanações.

Pelos resultados retro descritos, constata-se que:

- i) em 9 casos (Lote 2 (n-hexano/DCM), Lotes 3 (DCM), 4 (DCM), 5 (ciclo-hexano), 6 (clorofórmio), 7 (etanol), 8 (tolueno), 9 (etanol) e 10 (etanol)) a separação dos componentes, por destilação, visando a recuperação, é ambientalmente menos impactante do que a incineração da mistura bruta;
- ii) em 1 caso, apenas (Lote1 (n-hexano/DCM)), a destilação é ambientalmente mais impactante que a incineração.

Levando-se em consideração que o Lote 1 representa apenas uma pequena parte dos materiais que o STRES recebe para tratar (c.a. 6 %), pode-se afirmar que a recuperação dos materiais que o compõem é interessante, se considerarmos que isto seja feito em coluna do tipo *spinning band*, o que diminui o tempo de destilação e, conseqüentemente, o gasto energético no processo.

Em suma, a nosso ver, a divulgação dos resultados obtidos nesta dissertação, a todo o IQUSP, promoveria:

- i) maior conhecimento sobre os impactos associados aos dois possíveis tratamentos aqui descritos;
- ii) aumento na quantidade de solventes recuperados;
- iii) maior empenho dos geradores de resíduos de solventes em separá-los, evitando a formação de misturas complexas, cujas resoluções não seriam ambientalmente favorecidas, em relação à incineração.

5.2. Referentes às modificações introduzidas nos experimentos de Química Orgânica Experimental

Na síntese da acetanilida, pelo método já consolidado (VOGEL), a soma dos pontos NFPA foi igual a 22 e pelo método alternativo foi 17. A EA para as duas rotas foi igual a 69 %. Observa-se que os pontos NFPA (conforme Tabelas 4.2.1 e 4.2.2) favorecem a síntese alternativa. O uso de água, como solvente, é um ponto positivo para a minização de resíduos tóxicos. O rendimento para a síntese pelo procedimento I.1, proposto por Vogel, foi de 67 %, enquanto que, para a síntese descrita pelo procedimento I.2, segundo Bell, foi de 63 %, não desfavorecendo assim nenhuma das rotas.

Na bromação da acetanilida, verificou-se que, pelo método tradicional (VOGEL), a soma dos pontos NFPA foi igual a 27, enquanto que, pelas rotas alternativas, foram, respectivamente, 20 e 24. Já para as EAs, os valores foram 73 %, 84 % e 99 %, respectivamente. O rendimento, para as três reações, foram 83%, 77% e 81% respectivamente, não apresentando muita diferença. Porém, as modificações sugeridas por Chandrasekaran e Shatz, respectivamente, apresentam menor somatória pontos NFPA. Além de eliminar

o risco do contato com o Br_2 , a modificação sugerida por Chandrasekaran trabalha em meio aquoso, eliminando, também, o uso de ácido acético glacial. Além disso, a reação é consideravelmente mais rápida. Pela análise das EAs, as modificações sugeridas por Chandrasekaran e Shatz, respectivamente, também são ambientalmente mais adequadas, pois incorporam mais elementos dos reagentes no produto desejado.

No caso da síntese do brometo de n-butila, obteve-se a soma dos pontos NFPA igual a 23, pela rota já consolidada, e 20, pela rota alternativa. As EAs foram, respectivamente, 88 % e 71 %. Os rendimentos segundo procedimento descrito por Vogel (III.1) e DIAS e WILLIANSO (III.2) são, respectivamente, 95% e 68%. Pelo procedimento segundo DIAS e WILLIANSO (III.2), não há necessidade de manuseio de solução de HBr (48 %), pois este é gerado no meio reacional. Ácido bromídrico concentrado é um líquido corrosivo que pode causar queimaduras severas em todos os tecidos do corpo. O vapor irrita severamente os olhos e o trato respiratório. Pode ser fatal se ingerido ou inalado. O tempo de reação, segundo procedimento descrito por DIAS e WILLIANSO (III.2), é menor e a somatória dos pontos NFPA também. A EA da reação é maior pelo procedimento descrito por Vogel (III.1). Porém, há o risco inerente ao manuseio tanto do HBr (NFPA maior do que para KBr), como do ácido sulfúrico concentrado.

Pelos resultados das propostas alternativas que aqui apresentamos, sugere-se que:

i) o conceito de EA seja utilizado, nas aulas práticas de QOE do IQUSP, como forma de incentivar a comparação entre métodos de síntese, a fim de buscarem alternativas para minimizar a geração de resíduos;

ii) os pontos NFPA sejam utilizados para se trabalhar com substâncias que ofereçam menores riscos.

6. Referências

ADAMS, D. L, *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1088.

ANEEL: www.mme.gov.br/mme/menu/institucional/ministerio.html.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Comitê Brasileiro 38. Disponível em <www.abnt.org.br> Acesso em 20/06/2014.

BELL, C.E.; Clark, A.K.; Taber, D.F; Rodig, O.R.; *Organic Chemistry Laboratory*, Saunders College Publishing, 1997.

CHANDRASEKARAN, S. Monograph on Green Chemistry - Laboratory Experiments, Green Chemistry Task Force Committee, DST.

CONTO, S. M. De, *Gestão de Resíduos em Universidades*; EDUCS, 2010.
CURRAN, M, A, *Environmental life-cicle analysis*. New York: McGraw-Hill, 1996.

COSTA, P.; Pilli, R.; Pinheiro, S.; *Substâncias carboniladas*, Bookman Companhia Editora, 2003.

DIAS, A. G., COSTA, M. A., CANESSO, P.I.C. “Guia prático de Química Orgânica”, Volume 1, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

EPA; <http://www.epa.gov/nrmrl/std/lca/lca.html>.

EPE: www.mme.gov.br/mme/menu/institucional/ministerio.html.

FAVA, J. et al. *A technical Framework for Lyfe Cycle Assessment*, SETAC, Waschington, 1991.

GOEDKOOP, M.J., Spriensma R.S. *The Eco-indicator 99, a Damage oriented method for LCIA. Ministry VROM report* 1999.

HOFSTETTER, P. *Perspectives in life cycle impact assessment: A structured approach to combine models of the technosphere, ecosphere and valuesphere*. Kluwer Academic Publishers, Boston,1998.

IAEA et al. (2006). *Brazil: a country profile on sustainable energy development*. IAEA Library Cataloguing in Publication Data. STI/PUB/1247

IEA (*INTERNACIONAL ENERGY AGENCY*);
(www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?&country=SWITLAND&year=2011&product=Balances).

IEA: IEA *Key World Energy Statistics* 2013, 2012, 2011, 2010, 2009, 2006 IEA October, crude oil p.11, coal p. 13 gas p. 15.

JARDIM. W, *Quím. Nova*, Vol 21, 671, 1998.

JENSEN, A. A., A. Remmen. *Background Report for a UNEP Guide to Life Cycle Management – A Bridge to Sustainable Products*, UNEP DTIE, Paris, 2005. (to be downloaded from <http://lcinitiative.unep.fr>).

MME: www.mme.gov.br/mme/menu/institucional/ministerio.html.

NBR ISO 14040 2009a: *Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura*. ABNT, 2ª Ed, Rio de Janeiro, Brasil:21p.

NBR ISO 14040 2009b: *Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e orientações*. ABNT, 1ª Ed, Rio de Janeiro, Brasil:46p.

NFPA 704: Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response, 2012 Edition.

NFPA: <http://www.nfpa.org/codes-and-standards/document-information-pages?mode=code&code=704> (acessado em 27 10 14).

PDE: www.mme.gov.br/mme/menu/pde2016.html.

REED, S. M., J.E. Hutchison *J. Chem. Ed.*, 77, 1627, 2000

REMMEN, A., A.A. Jensen, J. Frydendal. *Life Cycle Management – A Business Guide to Sustainability*, UNEP DTIE, Paris, 2007.

SCHATZ P. F., *Journal of Chemical Education*. 173, 267, 1996.

SCHNEIDER, J ,. WISKAMP, V, *J. Chem. Ed.*, 71, 587, 1994.

SETAC - *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*;
<http://www.setac.org/>

SFOE (Swiss Federal Office of Energy)- Swiss Energy:
(www.bfe.admin.ch/themen/00511/index.html?lang=en) consulta em 17/07/14

SILVA, F.M., e JONES Jr, Joel. Reações orgânicas em meio aquoso, *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 5, 646-657, 2001.

TORRES, E. M. M.; *Revista de Química Industrial*, 64, 12, 1996

TROST, B. M.; *Science*, 254, 1471, 1991

UNEP and SETAC. *Guidelines for Social Life Cycle Assessment of Products*. Paris : UNEP, 2009 p. 103.

UNEP and SETAC. *Towards a Life Cycle Sustainability Assessment*, 2011.

VIGON, B.W. et al, *Life Cycle Assessment: Inventory Guidelines and Principles*, EPA, Cincinnati, 1993.

VOGEL, A.I. *Qualitative Organic Analysis*, 3^o edição. London: Longman, 1974.

WILLIAMSON, K. L. "Macroscale and microscale". 3^o Edição. New York: Houghton Mifflin Company, 1999.

www.epa.gov/compliance/nepa/index.html.

www.sust-chem.ethz.ch/tools/ECOSOLVENT.

www.incineration.org/?Rapport-d-information-Traitement. Rapport incineration (Relatorio de Incineração) da Associação francesa de pesquisa anti-câncer (Elaborado em 17/09/2007). Consultado em 19/07/15.

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Relação das normas ISO/ABNT de LCA

ISO 14040 - International Standard. Environmental Management - *Life Cycle Assessment - Principles and Framework*. 1997.

NBR ISO 14.040 - Princípios e estrutura, em 2001.

ISO 14041 - International Standard. Environmental Management - Life Cycle Assessment Goal and Scope Definition and Inventory Analysis. 1998.

ABNT NBR ISO 14.041 - Definições e análise de inventário, em 2004.

ISO 14042 - International Standard. Environmental Management - Life Cycle Assessment - Life Cycle Impact Assessment. 2000.

ABNT NBR ISO 14.042 – Avaliação de impactos, em 2004.

ISO 14043 - International Standard. Environmental Management - Life Cycle Assessment - Life Cycle Interpretation. 2000.

ABNT NBR ISO 14.043 – Interpretação do ciclo de vida, em 2005.

ISO TR 14047: Exemplos de Aplicação da ISO 14042.

ISO TR 14048: Formato da Apresentação de Dados.

ISO TR 14049: Exemplos de Aplicação da ISO 14041.

Anexo B. O programa *Swiss Energy*

A fim de aumentar o grau de eficiência energética para auxiliar na redução do consumo de energia, sem incorrer em perdas em termos de qualidade e conforto, foi criado o programa *Swiss Energy*. O Escritório Federal Suíço de Energia (SFOE), apoia o desenvolvimento, distribuição e utilização de tecnologias destinadas a melhorar a eficiência energética, bem como as medidas para corrigir a falta de informação sobre a eficiência energética no setor doméstico e na economia. O SFOE (*Swiss Federal*

Office of Energy) também contribui para a promoção da produção de energia a partir de fontes renováveis.

As atividades do programa *Swiss Energy* abrangem as áreas de sensibilização, informação, serviços de consultoria, treinamento e educação continuada, garantia de qualidade, trabalho em rede e da promoção de projetos relacionadas com a eficiência energética e a utilização de energias renováveis. A *Swiss Energy* trabalha em estreita colaboração com uma série de parceiros, incluindo cantões, municípios e o setor privado (empresas, organizações ambientais, consumidores, agências, etc.). O SFOE é responsável pela gestão operacional do programa que foi originalmente criado pelo Conselheiro Federal Adolf Ogi, sob o nome "Energy 2000" e, em 2001, seu sucessor, o Conselheiro Federal Moritz Leuenberger, relançou-o e rebatizou-o "Swiss Energy". Em 2011, o programa entrou na sua terceira década de atividade.

Os objetivos do programa *Swiss Energy*

O foco principal das atividades de *SwissEnergy* é em edifícios, as energias renováveis, a mobilidade, os setores de indústria e serviços, aparelhos elétricos, cidades e municípios, a treinamento e educação continuada e comunicação. Ele está fazendo contribuições significativas para os seguintes objetivos, em particular:

i) redução geral do consumo de energia final, melhorando a eficiência energética nas áreas de combustíveis para motores e energia elétrica.

ii) Redução das emissões de CO₂ e do consumo de energia fóssil em pelo menos 20% até 2020 em relação ao nível de 1990.

iii) Aumento em pelo menos 50% na proporção de energias renováveis no consumo total de energia entre 2010 e 2020. O aumento na demanda de energia elétrica deverá ser suprido através de energia renovável na maior extensão possível.

A decisão da Suíça não mais usar a energia nuclear de forma gradual significa que os objetivos da *SwissEnergy* desempenhará um papel importante na reestruturação do abastecimento de energia da Suíça nas próximas décadas.

Anexo C. Energy Strategy 2050

Energy Strategy 2050 é um programa que planeja estratégias para produção, uso e distribuição de energia na Suíça até 2050.

Com a "Energy Strategy 2050", a Suíça vai adotar medidas para reduzir o consumo e incentivar fontes renováveis. Os principais pontos do projeto incluem:

i) Eficiência energética: redução do consumo de aparelhos elétricos, edifícios, indústrias e serviços.

ii) Energia renovável: a adaptação do sistema para incentivar o RPC (da sigla em francês - remuneração a partir do preço de custo da corrente injetada), simplificando os procedimentos de licenciamento, prioridade às grandes centrais hidroelétricas, solares e eólicas.

iii) Combustíveis fósseis: a construção de usinas de cogeração de alta eficiência e usinas de energia à gás e vapor.

iv) Redes elétricas: ampliação das redes de alta tensão e distribuição. Promover as redes "inteligentes" (smart grid). (BFE)

Anexo D. Códigos NFPA 704 para cada nível de risco

A relação entre os códigos e os níveis de riscos segundo a NFPA:

Riscos à Saúde (losango azul)

0 - Substância não perigosa ou de risco mínimo

1 - Substância levemente perigosa, pode causar irritação leve.

2 - Substância moderadamente perigosa se a exposição a ela for prolongada ou persistente.

3 - Substância severamente perigosa mesmo se a exposição a ela for curta.

4 – Substância letal mesmo se a exposição a ela for curta.

Inflamabilidade (losango vermelho)

0 - Substâncias que não queimam sob condições normais.

1 - Substâncias que precisam ser aquecidas para entrar em ignição (Ponto de Fulgor acima de 93°C)

2 - Substâncias que entram em ignição quando moderadamente aquecidas (Ponto de Fulgor abaixo de 93°C)

3 - Substâncias que entram em ignição a temperatura ambiente (Ponto de Fulgor abaixo de 38°C)

4 - Gases inflamáveis, líquidos muito voláteis (Ponto de Fulgor abaixo de 23°C).

Reatividade (losango amarelo)

0 - Estável, mesmo sob condições de exposição ao fogo, e não reage com água.

1 - Normalmente estável, mas pode tornar-se instável a temperaturas e pressões elevadas (por exemplo, propeno).

2 - Reação química violenta em elevadas pressões e temperaturas, reage violentamente com a água, ou podem formar misturas explosivas com a água (por exemplo, branco fósforo, potássio, sódio)

3 - Pode explodir com choque mecânico ou calor

4 - Pode explodir facilmente ou se decompor explosivamente.

Os símbolos convencionais para a indicação de riscos específicos (losango branco) são:

OX – Oxidante Forte

ACID – Ácido

ALK - Alcalino (Base)

COR - Corrosivo

W - Reage com água

Estes códigos de riscos não fazem parte da norma NFPA 704, mas ocasionalmente são usados de forma não oficial, por exemplo pelo corpo de bombeiros.

BIO ou : risco biológico (Ex: vírus da varíola)

POI: venenoso (Ex: estricnina)

RAD ou : radioativo (Ex: urânio)

CYL ou CRYO: criogênico (Ex: nitrogênio líquido)

Anexo E. Reações selecionadas para análise de minimização de riscos e maximização da economia atômica

I. Síntese da acetanilida

I.1. Conforme Vogel (Capítulo IV, 45, Método 1, 3ª edição) (VOGEL)

Em um béquer (1L) com água (500 mL), coloque ácido clorídrico concentrado (18,3 mL) e anilina (20,5 g ou 20 mL). Agitar até a dissolução completa da anilina. Adicione anidrido acético (27,7 g ou 25,6 mL) e agite até dissolver e imediatamente coloque a solução de acetato de sódio (33 g em 100 mL de água). Agite e resfrie em banho de gelo. Filtre a acetanilida em funil de Buchner, lave com água. Deixe secar bem. Faça a recristalização. O rendimento, segundo a literatura, da acetanilida pura é 24 g, 78% (PF = 113°C)

massa inicial de anilina = 21,08 g

20 mL de HCl, 30 g de anidrido acético e 108 g de AcONa (33%)

Cálculo do rendimento:

$$R = 20,40 \times 100 / 30,60 = 67 \%$$

PF 113°C (Aparelho digital MQAPF-302)



Foto 1. Síntese da acetanilida, (Vogel, capítulo IV,45 Método 1). Fonte: Cláudia Regina Martins.



Foto 2. Precipitação da acetanilida (Vogel, capítulo IV,45, Método 1). Fonte: Cláudia Regina Martins).



Foto 3. Filtração da acetanilida (Vogel, capítulo IV,45, Método 1). Fonte: Cláudia Regina Martins).



Foto 4. Recrystalização da acetanilida (Vogel, capítulo IV,45, Método 1). Fonte: Cláudia Regina Martins).

I.2. Modificação ao Método1 conforme Bell (BELL)

Em um erlenmeyer (125 mL) adicionar anilina (3 g ou 3 mL; $d=1,0022$ g/mL) em água (75 mL). Adicionar anidrido acético (2,7 g; $d=1,080$ g/mL) de uma só vez. Após 20 minutos de agitação, os cristais brancos são formados.

Ao precipitado formado adicionar água (50 mL) e aquecer até a dissolução completa do sólido e do material oleoso. À mistura, ainda quente, pode ser adicionado carvão ativo (para remover a benzoquinona, que é um produto da oxidação da anilina) e levar à temperatura de ebulição, por alguns minutos.

Filtrar a quente, por gravidade, lavar com água quente e resfriar para recristalização (acelerar em banho de gelo por 15 minutos).

Filtrar, novamente, os cristais formados, pesar, calcular o rendimento, verificar o ponto de fusão e colocar em frasco rotulado.

Rendimento: $2,76 \times 100 / 4,35 = 63 \%$

OBS: Ao usar um pequeno excesso de anidrido acético (proporção 1 : 1,25, o rendimento aumenta para 72%).

PF $113^{\circ}\text{C} - 113,6^{\circ}\text{C}$ (Aparelho digital MQAPF-302)

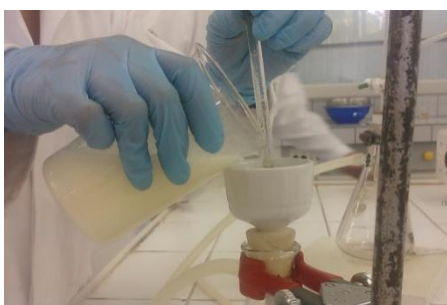


Foto 5. Síntese da acetanilida (Modificação ao Método1, (BELL). Fonte: Cláudia Regina Martins

II) Bromação da acetanilida

II.1. Conforme Vogel, (Capítulo IV,48, 3ª edição), (VOGEL);

Em um balão (250 mL) colocou-se acetanilida (3 g) e acrescentou-se ácido acético glacial (10 mL), com agitação constante.

Foi adicionado a essa mistura, de forma lenta e com agitação constante, bromo líquido (1,7 mL) dissolvido em ácido acético glacial (8,5 mL). Como a adição de bromo é exotérmica, foi necessário resfriar o balão em um banho de água.

Deixou-se agitar por 30 minutos e acrescentou-se lentamente, e sob agitação, água destilada (100 mL).

O produto obtido foi filtrado em funil de Buchner e lavado com água gelada.

A neutralização do bromo foi feita com solução aquosa de metabissulfito de sódio (20%) até a mistura ficar quase sem cor.

Secar em dessecador a vácuo.

Recristalização em etanol/ água 60:40.

O rendimento segundo a literatura é 84%

Cálculo do rendimento experimental:

$$\text{Rendimento} = 3,98 \times 100 / 4,77 = 84\%$$

Ponto de fusão experimental: 169,9°C – 170,5 °C (Aparelho digital MQAPF – 302)

Ponto de fusão da literatura 169 - 170°C (Merk Index).

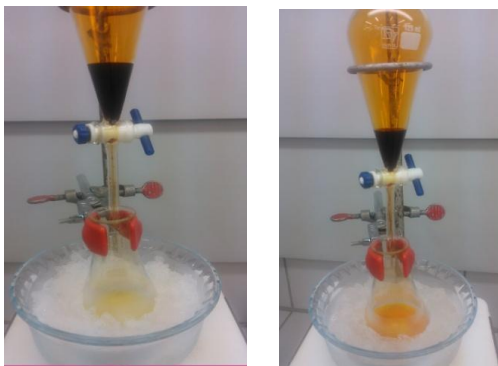


Foto 6. Bromação da acetanilida Vogel, (Capítulo IV,48, 3ª edição). Fonte: Cláudia Regina Martins.

II.2. Modificação ao método II.1 conforme Chandrasekaran (CHANDRASEKARAN)

Em um béquer (125 mL) dissolver acetanilida (1 g) em etanol, (15 mL) com agitação (aproximadamente 5 minutos).

Em um béquer (125 mL) dissolver brometo de potássio, KBr, (1 g) e nitrato de amônio cérico, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, (6 g) em água (15 mL), com aproximadamente 5 minutos de agitação. Logo após a dissolução, que é rápida, adicione imediatamente essa solução à acetanilida, já dissolvida, para evitar perda do bromo, Br_2 , que é muito volátil ($P_E=59^\circ\text{C}$). OBS: quanto mais rápida for a mistura dos reagentes maior será o rendimento. A mistura reacional fica cor laranja. Agite por 10 minutos. Cristais brancos precipitam.

Coloque a mistura em banho de gelo por 20 minutos.

Filtrar a vácuo. Lavar com um pouco de água gelada.

A recristalização deve ser feita com etanol/água 60:40 (aproximadamente 15 minutos).

Rendimento: $1,21 \times 100 / 1,58 = 77\%$

Ponto de fusão experimental = $167,9^\circ\text{C} - 168,5^\circ\text{C}$ (Aparelho digital MQAPF – 302)

Ponto de fusão da literatura = $169^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$



Foto 7. Precipitação da p-bromoacetanilida conforme Chandrasekaran. Fonte: Cláudia Regina Martins



Foto 8. Filtração e recristalização da p-bromoacetanilida conforme CHANDRASEKARAN.
Fonte: Cláudia Regina Martins

II.3. Modificação ao método II.1 conforme Schatz (SCHATZ)

Colocar em um erlenmeyer (250 mL) acetanilida (2,0 g), bromato de potássio, KBrO_3 , (0,85 g) e ácido acético glacial, CH_3COOH , (20 mL). Agitar rapidamente com agitador magnético, a dissolução é rápida, aproximadamente 5 minutos.

Adicionar ácido bromídrico, HBr , (3 mL, a 48%) e agitar por 30 minutos à temperatura ambiente. A mistura reacional fica laranja.

Adicionar água gelada (250 mL). Agitar por mais 15 minutos e filtrar.

Lavar com o mínimo possível de solução aquosa de metabissulfito de sódio, NaHSO_3 , (20%) para eliminar o Br_2 em excesso e, a seguir, com água. Testar a presença de Br_2 em excesso com papel de amido iodetado.

A recristalização deve ser feita com etanol/água 60:40. Após a recristalização observam-se cristais muito brilhantes em forma de agulha.

Rendimento experimental: $2,59 \times 100 / 3,20 = 81\%$

Ponto de fusão experimental = $168,9^\circ\text{C} - 170,3^\circ\text{C}$ (Aparelho digital MQAPF – 302)

Ponto de fusão da literatura = $169^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$

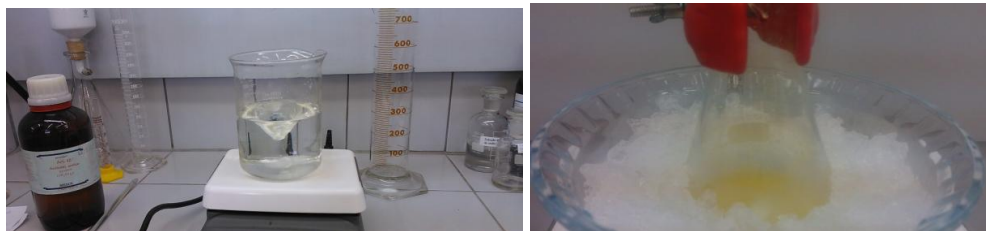
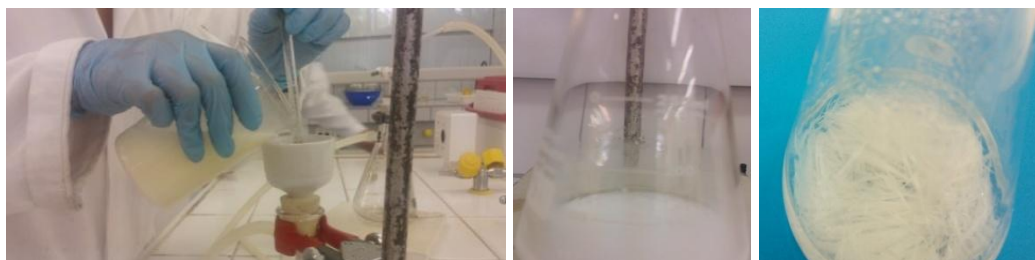


Foto 9. Síntese da p-bromoacetanilida conforme Schatz. Fonte: Cláudia Regina Martins.



Fotos 10. Filtração e recristalização da p-bromoacetanilida, conforme SCHATZ. Fonte: Cláudia Regina Martins

III) Síntese do brometo de n butila

III.1. Conforme Vogel (Experimento 5.54, 5ª edição, VOGEL)

Adicionar ácido bromídrico (250 g, a 48%) num balão de fundo redondo (3 bocas, 250 mL). A seguir acrescentar ácido sulfúrico concentrado (75 g ou 41 mL) em pequenas porções com agitação. Adicione n-butanol (88 g ou 110 mL) seguido de ácido sulfúrico concentrado (60 g ou 32,5 mL) em várias porções, com agitação. Adicione a seguir algumas pedras de porcelanas.

Deixar em refluxo por 2 ou 3 horas. Durante este período a formação de brometo de n butila é quase completa e uma camada se separa acima do ácido. Realizar em capela.

Deixe esfriar para, a seguir, realizar a destilação (30 a 40 minutos). Destilar a mistura até que não haja mais gotas oleosas de brometo de n butila.

Transferir o destilado para um funil de separação e remover o brometo de n butila. Lavar com água e ácido clorídrico, HCl, concentrado e com solução de bicarbonato de sódio, NaHCO₃, (5%). Retirar a água o máximo que puder e secar com sulfato de magnésio anidro, MgSO₄.

Rendimento:

massa esperada= $88 \times 137,02 / 74,12 = 162,7$ g

rendimento= $155 \times 100 / 162,7 = 95$ %

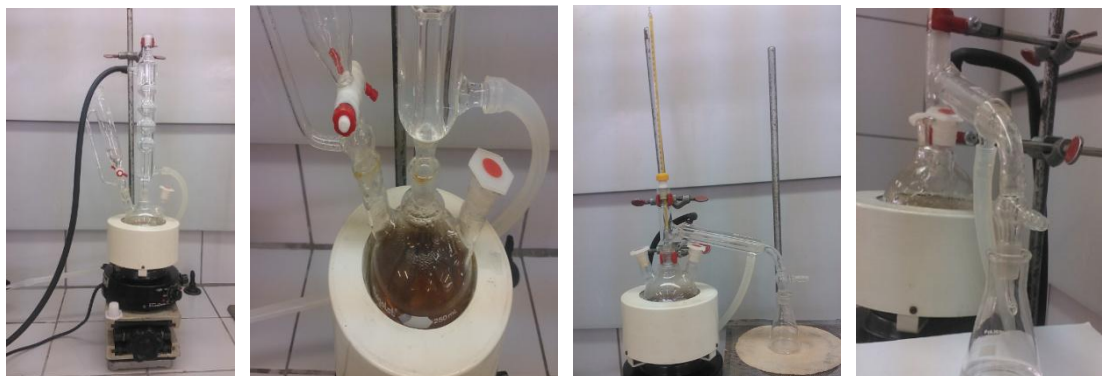


Foto 11: Preparação e separação do brometo de n butila, conforme Vogel (Experimento 5.54, 5° edição, VOGEL). Fonte: Cláudia Regina Martins.

III.2. Modificação do método III.1 conforme Dias e Willianson (DIAS e WILLIANSON)

Em um erlenmeyer (250 mL) adicionar brometo de potássio, KBr, (30 g) a água (50 mL). Usar agitador magnético para auxiliar a dissolução do brometo de potássio, KBr, (que é rápida). Deixar resfriar e em seguida adicione ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , (25 mL ou 46,0 g), para obtenção de uma solução de ácido bromídrico, HBr, na

capela. Esfriar até a temperatura ambiente para precipitar todo bissulfato de potássio, KHSO_4 , e então filtrar a vácuo.

O filtrado é transferido para um balão de fundo redondo (3 bocas, 125 mL) onde se adicionam n-butanol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (18,5 g ou 14 mL). Resfriar em banho de gelo e adicionar ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , (25 mL) lentamente. Adaptar ao sistema um condensador de refluxo e aquecer a mistura à temperatura de refluxo por 90 minutos, após o refluxo deixar a mistura esfriar e adaptar um condensador para realizar uma destilação simples.

Destilar até que a temperatura alcance 100-103°C (formam-se duas fases: o brometo de n butila, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, é mais denso que a solução aquosa.).

Colocar o destilado em funil de separação, adicionar água (25 mL) e separar a fase orgânica. Descartar a fase aquosa. Adicionar ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (25 mL) gelado à fase orgânica de maneira a formar uma solução (essa solução é mais densa que a fase orgânica). Resfriar e colocar no funil de separação. Após a separação, lavar com água e depois com solução aquosa de bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , (10%). Secar com sulfato de magnésio, MgSO_4 e filtrar.

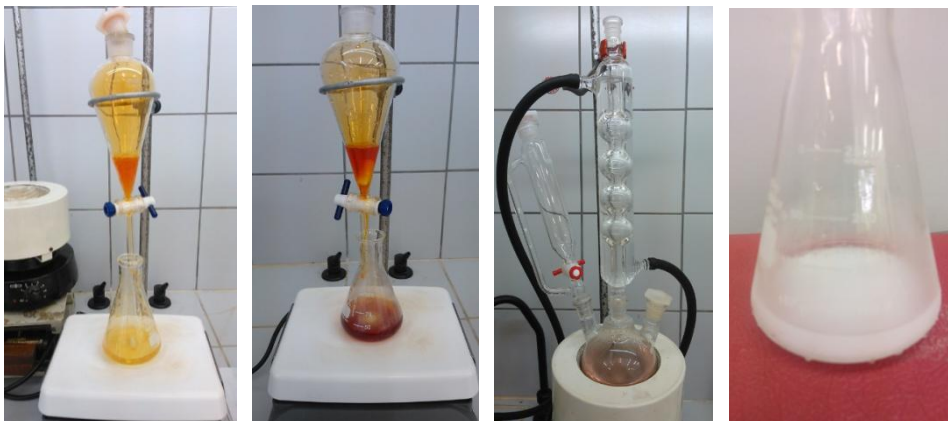
Cálculo do rendimento (procedimento realizado em 10/03/14)

$$m_{(\text{esperada})} = 11,34 \times 137,02 / 11,34 = 20,96\text{g}$$

$$\text{volume esperado} = m/d = 20,96 / 1,276 = 16,43 \text{ mL}$$

$$\text{volume obtido} = 11,2 \text{ mL}$$

$$\text{rendimento} = 11,2 \times 100 / 16,43 = 68\%$$



Fotos 12: Síntese e secagem do brometo de n butila. Fonte: Cláudia Regina Martins.

Anexo F. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento das misturas analisadas

R 4.1. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento da mistura n-hexano x DCM do Lote1:

R 4.1. a. Considerando o DCM como solvente recuperado.

ECOSOLVENT

Level 1 Overview Report

Comparison

Distillation	versus	Incineration
Simulation Mode: Screening		
Report Conclusion:		
Neither of the treatment technologies is environmentally favourable		

Waste Solvent Composition

Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Dichloromethane	6,1	kg
Component 2	Hexane (n-)	6,95	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		13,05	kg

Level 1 Results

Method	Abbreviation	Conclusion
CO2-Balance	CO2	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Cumulative energy demand	CED	Incineration is environmentally superior to Distillation
Global warming potential	GWP	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Eco-Indicator 99	EI99	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable

Calculation Settings

Technology	Category	Type
Distillation	Pre-Treatment	Not used
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Dichloromethane
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation
Distillation Step 1	Auxiliaries	Not known
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exner Specification
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI
Distillation Step 1	Transport	No Transport
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used
Incineration	Pre-Treatment	Not used
Incineration	Incineration Technology	WSI
Incineration	Transport	Lorry

R 4.1.b. Considerando n-hexano como solvente recuperado.

ECOSOLVENT			
Level 1 Overview Report			
Comparison			
Distillation versus Incineration			
Simulation Mode: Screening			
Report Conclusion:			
Neither of the treatment technologies is environmentally favourable			
Waste Solvent Composition			
Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Dichloromethane	6,1	kg
Component 2	Hexane (n-)	6,95	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		13,05	kg
Level 1 Results			
Method	Abbreviation	Conclusion	
CO ₂ -Balance	CO ₂	Incineration is environmentally superior to Distillation	
Cumulative energy demand	CED	Incineration is environmentally superior to Distillation	
Global warming potential	GWP	Incineration is environmentally superior to Distillation	
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Eco-Indicator 99	EI99	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Calculation Settings			
Technology	Category	Type	
Distillation	Pre-Treatment	Not used	
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Hexane (n-)	
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation	
Distillation Step 1	Auxiliaries	Exact Specification	
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known	
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)	
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification	
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)	
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration	
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI	
Distillation Step 1	Transport	No Transport	
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used	
Incineration	Pre-Treatment	Not used	
Incineration	Incineration Technology	WSI	
Incineration	Transport	Lorry	

R 4.2. Relatório gerado pelo ECOSOLVENT a partir dos dados da composição e tratamento da mistura n-hexano x DCM (Lote 2):

R 4.2. a. Considerando o DCM como solvente recuperado.

ECOSOLVENT			
Level 1 Overview Report			
Comparison			
Distillation versus Incineration			
Simulation Mode: Screening			
Report Conclusion:			
Neither of the treatment technologies is environmentally favourable			
Waste Solvent Composition			
Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Dichloromethane	3,27	kg
Component 2	Hexane (n-)	3,11	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		6,38	kg
Level 1 Results			
Method	Abbreviation	Conclusion	
CO ₂ -Balance	CO ₂	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Cumulative energy demand	CED	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Global warming potential	GWP	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Eco-Indicator 99	EI99	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Calculation Settings			
Technology	Category	Type	
Distillation	Pre-Treatment	Not used	
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Dichloromethane	
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation	
Distillation Step 1	Auxiliaries	No auxiliaries	
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known	
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)	
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification	
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)	
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration	
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI	
Distillation Step 1	Transport	No Transport	
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used	
Incineration	Pre-Treatment	Not used	
Incineration	Incineration Technology	WSI	
Incineration	Transport	Lorry	

R 4.2. b. Considerando o n-hexano como solvente recuperado.

ECOSOLVENT			
Level 1 Overview Report			
Comparison			
Distillation versus Incineration			
Simulation Mode: Screening			
Report Conclusion: Neither of the treatment technologies is environmentally favourable			
Waste Solvent Composition			
Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Dichloromethane	3,27	kg
Component 2	Hexane (n-)	3,11	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		6,38	kg
Level 1 Results			
Method	Abbreviation	Conclusion	
CO ₂ -Balance	CO ₂	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Cumulative energy demand	CED	Incineration is environmentally superior to Distillation	
Global warming potential	GWP	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Eco-Indicator 99	EI99	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Calculation Settings			
Technology	Category	Type	
Distillation	Pre-Treatment	Not used	
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Hexane (n-)	
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation	
Distillation Step 1	Ancillaries	No ancillaries	
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known	
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)	
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification	
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)	
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration	
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI	
Distillation Step 1	Transport	No Transport	
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used	
Incineration	Pre-Treatment	Not used	
Incineration	Incineration Technology	WSI	
Incineration	Transport	Lorry	

R 4.3. Relatório gerado pelo ECOSOLVENT a partir dos dados da composição e tratamento do DCM (Lote 3).

ECOSOLVENT			
Level 1 Overview Report			
Comparison			
Distillation versus Incineration			
Simulation Mode: Screening			
Report Conclusion: Neither of the treatment technologies is environmentally favourable			
Waste Solvent Composition			
Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Dichloromethane	14,9	kg
Component 2	Methanol	2,22	kg
Component 3	Ethanol	0	kg
Component 4	Water	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		17,12	kg
Level 1 Results			
Method	Abbreviation	Conclusion	
CO ₂ -Balance	CO ₂	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Cumulative energy demand	CED	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Global warming potential	GWP	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Eco-Indicator 99	EI99	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Calculation Settings			
Technology	Category	Type	
Distillation	Pre-Treatment	Not used	
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Dichloromethane	
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation	
Distillation Step 1	Ancillaries	Not known	
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known	
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)	
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification	
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)	
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration	
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI	
Distillation Step 1	Transport	No Transport	
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used	
Incineration	Pre-Treatment	Not used	
Incineration	Incineration Technology	WSI	
Incineration	Transport	Lorry	

R 4.4. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento do DCM (Lote 4).

ECOSOLVENT

Level 1 Overview Report

Comparison

Distillation	versus	Incineration
Simulation Mode: Screening		
Report Conclusion:		
Neither of the treatment technologies is environmentally favourable		

Waste Solvent Composition

Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Dichloromethane	4,1	kg
Component 2	-	0	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		4,1	kg

Level 1 Results

Method	Abbreviation	Conclusion
CO ₂ -Balance	CO ₂	Distillation is environmentally superior to Incineration
Cumulative energy demand	CED	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Global warming potential	GWP	Distillation is environmentally superior to Incineration
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Distillation is environmentally superior to Incineration
Eco-Indicator 99	EI99	Distillation is environmentally superior to Incineration

Calculation Settings

Technology	Category	Type
Distillation	Pre-Treatment	Not used
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Dichloromethane
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation
Distillation Step 1	Auxiliaries	No auxiliaries
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CE)
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI
Distillation Step 1	Transport	No Transport
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used
Incineration	Pre-Treatment	Not used
Incineration	Incineration Technology	WSI
Incineration	Transport	Lorry

R 4.5. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento do ciclo-hexano (Lote 5).

ECOSOLVENT

Level 1 Overview Report

Comparison

Distillation	versus	Incineration
Simulation Mode: Screening		
Report Conclusion:		
Neither of the treatment technologies is environmentally favourable		

Waste Solvent Composition

Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Cyclohexane	6,2	kg
Component 2	-	0	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		6,2	kg

Level 1 Results

Method	Abbreviation	Conclusion
CO ₂ -Balance	CO ₂	Distillation is environmentally superior to Incineration
Cumulative energy demand	CED	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Global warming potential	GWP	Distillation is environmentally superior to Incineration
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Eco-Indicator 99	EI99	Distillation is environmentally superior to Incineration

Calculation Settings

Technology	Category	Type
Distillation	Pre-Treatment	Not used
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Cyclohexane
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation
Distillation Step 1	Auxiliaries	No auxiliaries
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI
Distillation Step 1	Transport	No Transport
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used
Incineration	Pre-Treatment	Not used
Incineration	Incineration Technology	WSI
Incineration	Transport	Lorry

R 4.6. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento do clorofórmio (Lote 6).

ECOSOLVENT			
Level 1 Overview Report			
Comparison			
Distillation versus Incineration			
Simulation Mode: Screening			
Report Conclusion: Neither of the treatment technologies is environmentally favourable			
Waste Solvent Composition			
Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Organic solvent (generic)	6,8	kg
Component 2	-	0	kg
Component 3	Ethanol	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		6,8	kg
Level 1 Results			
Method	Abbreviation	Conclusion	
CO ₂ -Balance	CO ₂	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Cumulative energy demand	CED	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Global warming potential	GWP	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Eco-Indicator 99	EIO9	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Calculation Settings			
Technology	Category	Type	
Distillation	Pre-Treatment	Not used	
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Organic solvent (generic)	
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation	
Distillation Step 1	Ancillaries	Not known	
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known	
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)	
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification	
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)	
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration	
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI	
Distillation Step 1	Transport	No Transport	
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used	
Incineration	Pre-Treatment	Not used	
Incineration	Incineration Technology	WSI	
Incineration	Transport	Lorry	

R 4.7. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento do etanol (Lote 7).

ECOSOLVENT			
Level 1 Overview Report			
Comparison			
Distillation versus Incineration			
Simulation Mode: Screening			
Report Conclusion: Neither of the treatment technologies is environmentally favourable			
Waste Solvent Composition			
Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Ethanol	3,2	kg
Component 2	-	0	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		3,2	kg
Level 1 Results			
Method	Abbreviation	Conclusion	
CO ₂ -Balance	CO ₂	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Cumulative energy demand	CED	Incineration is environmentally superior to Distillation	
Global warming potential	GWP	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable	
Eco-Indicator 99	EIO9	Distillation is environmentally superior to Incineration	
Calculation Settings			
Technology	Category	Type	
Distillation	Pre-Treatment	Not used	
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Ethanol	
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation	
Distillation Step 1	Ancillaries	No ancillaries	
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known	
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)	
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification	
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)	
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration	
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI	
Distillation Step 1	Transport	No Transport	
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used	
Incineration	Pre-Treatment	Not used	
Incineration	Incineration Technology	WSI	
Incineration	Transport	Lorry	

R 4.8. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento do tolueno (Lote 8).

ECOSOLVENT

Level 1 Overview Report

Comparison

Distillation	versus	Incineration
Simulation Mode: Screening		
Report Conclusion:		
Neither of the treatment technologies is environmentally favourable		

Waste Solvent Composition

Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Toluene	3,2	kg
Component 2	-	0	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		3,2	kg

Level 1 Results

Method	Abbreviation	Conclusion
CO ₂ -Balance	CO ₂	Distillation is environmentally superior to Incineration
Cumulative energy demand	CED	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Global warming potential	GWP	Distillation is environmentally superior to Incineration
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Eco-Indicator 99	EI99	Distillation is environmentally superior to Incineration

Calculation Settings

Technology	Category	Type
Distillation	Pre-Treatment	Not used
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Toluene
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation
Distillation Step 1	Auxiliaries	Not known
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI
Distillation Step 1	Transport	No Transport
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used
Incineration	Pre-Treatment	Not used
Incineration	Incineration Technology	WSI
Incineration	Transport	Lorry

R 4.9. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento do etanol (Lote 9).

ECOSOLVENT

Level 1 Overview Report

Comparison

Distillation	versus	Incineration
Simulation Mode: Screening		
Report Conclusion:		
Neither of the treatment technologies is environmentally favourable		

Waste Solvent Composition

Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Ethanol	7,1	kg
Component 2	-	0	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		7,1	kg

Level 1 Results

Method	Abbreviation	Conclusion
CO ₂ -Balance	CO ₂	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Cumulative energy demand	CED	Incineration is environmentally superior to Distillation
Global warming potential	GWP	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Incineration is environmentally superior to Distillation
Eco-Indicator 99	EI99	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable

Calculation Settings

Technology	Category	Type
Distillation	Pre-Treatment	Not used
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Ethanol
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation
Distillation Step 1	Auxiliaries	Not known
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI
Distillation Step 1	Transport	No Transport
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used
Incineration	Pre-Treatment	Not used
Incineration	Incineration Technology	WSI
Incineration	Transport	Lorry

R 4.10. Relatório gerado pelo *ECOSOLVENT* a partir dos dados da composição e tratamento do etanol (Lote 10).

ECOSOLVENT

Level 1 Overview Report

Comparison

Distillation	versus	Incineration
Simulation Mode: Screening		
Report Conclusion:		
Neither of the treatment technologies is environmentally favourable		

Waste Solvent Composition

Type	Name	Amount	Unit
Component 1	Ethanol	6,73	kg
Component 2	-	0	kg
Component 3	-	0	kg
Component 4	-	0	kg
Impurity	No Impurity	0	kg
Total		6,73	kg

Level 1 Results

Method	Abbreviation	Conclusion
CO ₂ -Balance	CO ₂	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Cumulative energy demand	CED	Incineration is environmentally superior to Distillation
Global warming potential	GWP	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Method of ecological scarcity (UBP97)	UBP97	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable
Eco-Indicator 99	EI99	Neither of the treatment technologies is environmentally favourable

Calculation Settings

Technology	Category	Type
Distillation	Pre-Treatment	Not used
Distillation Step 1	Recovered Solvent	Ethanol
Distillation Step 1	Recovery Data	Batch Distillation
Distillation Step 1	Auxiliaries	Not known
Distillation Step 1	Steam (amount)	Not known
Distillation Step 1	Steam (production)	Steam (average prod)
Distillation Step 1	Electricity (amount)	Exact Specification
Distillation Step 1	Electricity (production)	Electricity (CH)
Distillation Step 1	Outlet Air Treatment	Outlet air incineration
Distillation Step 1	Residual Treatment	WSI
Distillation Step 1	Transport	No Transport
Distillation Step 2	Distillation Step 2	Not used
Incineration	Pre-Treatment	Not used
Incineration	Incineration Technology	WSI
Incineration	Transport	Lorry

Anexo G. Determinação da composição (%) dos Lotes 1, 2, 7, 9 e 10

Curva de calibração da mistura n-hexano/DCM (massa/massa) para os lotes 1 e 2.

Porcentagem de n-hexano(%)	100	80	60	40	20	0
Porcentagem de DCM (%)	0	20	40	60	80	100
Porcentagem cromatográfica(%)	98,92	95,65	90,53	81,57	62,18	100

Densidade das amostras do etanol/limpeza – Lote 7
volume do frasco=5 mL

frasco	Massa do frasco vazio(g)	Massa do frasco + etanol (g)	Massa de etanol (g)	d=m/V (g/mL)	composição por densidade %
1-bruto	8,52	12,60	4,08	0,816	90
2-rec 77	8,59	12,67	4,08	0,816	90
3-res	8,59	12,98	4,39	0,878	66

Densidade das amostras do etanol/limpeza – Lote 9
volume do frasco=25 mL

frasco	Massa do frasco vazio	Massa do frasco + etanol(g)	Massa de etanol(g)	d=m/V (g/mL)	composição do etanol por densidade (%)
1-bruto	23,76	44,78	21,02	0,8408	80
2-rec77	27,53	48,07	20,54	0,8216	88
3-rec77	27,34	48,03	20,69	0,8276	88
4-rec77	33,40	54,10	20,70	0,8280	86
5-res	33,40	58,15	24,75	0,99	85

Densidade das amostras do etanol/limpeza – Lote 10
volume do frasco=5 mL

frasco	Massa do frasco vazio	Massa do frasco + etanol (g)	Massa de etanol (g)	d=m/V (g/mL)	composição do etanol por densidade (%)
1 bruto	8,52	12,70	4,18	0,836	83
2 recolhido 77°C	8,52	12,60	4,08	0,816	91
3-recolhido 77°C	8,52	12,58	4,06	0,812	92
4-recolhido 77°C	8,52	12,65	4,13	0,825	88
5-recolhido °C	8,59	13,51	4,92	0,984	80

Valor da densidade (d) da solução etanol-água em função do teor (t) de etanol (v/v).
(WEAST, R.C. (Ed.). The CRC handbook of chemistry and physics. 53ª ed. Cleveland: The Chemical Rubber Co., 1972. p. D-189.)

T(teor de etanol)%	0,789	3,945	7,890	11,83	15,78	23,67	31,56	39,45	47,34
d (g/mL)	0,996	0,989	0,982	0,975	0,969	0,954	0,935	0,914	0,891

Anexo H. Resultado das análises por CG dos Lotes 1 a 10

A fração 1, para todos os lotes, trata-se de uma amostra do material bruto. Da fração 2 em diante trata-se do material destilado/recuperado.

Lote 1 - Destilação de n-hexano x DCM com anéis de *Raschig*

A massa inicial de solvente foi 13,9 kg e a massa recuperada foi 13,4 kg.

fração	material	Temperatura (°C)	Massa(kg)
2	Cabeça de destilação(2 fases)	34,6 a 35	0,56
3	n-hexano/DCM recuperado	34,5 a 36	3,7
4	n-hexano/DCM recuperado	38 a 42	2,8
5	n-hexano/DCM recuperado	40 a 64	1,4
6	n-hexano/DCM recuperado	>64	2,0
7	n-hexano/DCM recuperado	a 67	2,2
8	Recuperado	>66	0,74

Tabela 4.1 – Análise por CG das frações 1 a 8

Frações	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%)
1 - bruto	2,682	0,47	
	2,807	0,33	
	3,089	10,87	44% DCM
	3,279	0,27	
	3,389	0,30	
	3,568	86,94	50% n-hexano
	3,857	0,67	
	4,319	0,15	
2 - cabeça (2 fases) 34,6°C a 35°C	2,678	7,96	
	3,078	51,49	88% DCM
	3,274	0,62	
	3,384	0,42	
	3,530	39,42	7,5% n-hexano
	3,851	0,09	
3 - n-hexano/DCM recolhido entre: 35°C e 38°C	2,676	9,39	
	2,801	2,06	
	3,088	32,89	78%DCM
	3,274	0,63	
	3,382	0,37	
	3,528	54,45	15% n-hexano
	3,851	0,21	
4 – recolhido entre 38°C a 42°C	2,681	4,25	
	2,805	3,65	
	3,088	34,56	79%DCM
	3,279	0,56	
	3,388	0,47	
	3,534	56,27	16% n-hexano
	3,856	0,23	
5 – n-hexano/DCM recolhido entre 40°C e 64°C	2,686	0,11	
	2,807	8,34	
	3,084	18,61	62% DCM
	3,281	0,66	
	3,390	0,60	
	3,568	71,35	28% n-hexano
	3,860	0,32	
6 – n-hexano/DCM recolhido entre 64°C e 67°C	3,275	044	
	3,384	0,49	
	3,622	98,46	99% n-hexano
	3,860	0,49	
	4,318	0,04	
7 - n-hexano/DCM recolhido ~67°C	3,279	0,25	
	3,389	0,42	
	3,643	98,71	99,5% n-hexano
	3,869	0,56	
	4,323	0,06	
8 - recolhido	3,602	98,34	98% n-hexano
	3,773	0,03	
	3,860	1,00	
	4,320	0,63	

Análise por CG do DCM 88% (fração 2, Lote 1) após separar H₂O.

Massa da mistura 0,56 kg e massa de água=0,026 kg

Massa de DCM+n-hexano=0,53 kg (0,47 kg DCM e 0,064 kg n-hexano)

Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%)
2,681	8,65	
3,081	47,98	88% DCM
3,276	0,41	
3,386	0,36	
3,533	42,46	7,5% n-hexano
3,853	0,15	

Lote 2 - Destilação de n-hexano x DCM com aparelho spinning band

A massa inicial de solvente foi 6,6 kg e a massa recuperada foi 6,4 kg

Fração	Material	Temperatura (°C)	Massa (kg)
2	Cabeça de destilação (2 fases)	34,6 a 35	0,77
3	n-hexano/DCM recuperado 35 a 37,9	35 a 37,9	2,5
4	n-hexano/DCM recuperado 38 a 62	37,9	0,24
5	n-hexano/DCM recuperado 62°C a 66°C	>62	2,6
6	recuperado	64 a 67	0,27

Tabela 4.2 - Análise por CG das frações 1 a 6 (Lote 2).

Frações	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%)
1 - bruto	2,683	1,27	
	2,807	1,09	
	3,087	8,14	39% DCM
	3,281	0,33	
	3,392	0,41	
	3,607	88,14	55% n-hexano
	3,865	0,51	
2 - n-hexano/DCM recolhido 34,6°C e 35°C	2,682	7,01	
	3,083	47,39	86% DCM
	3,281	1,02	
	3,390	0,57	
	3,538	43,89	9,5% n-hexano
	3,858	0,12	
3 - n-hexano/DCM recolhido 35°C e 37,9°C	2,680	1,31	
	3,804	2,42	
	3,082	58,28	92%DCM
	3,276	0,62	
	3,384	0,40	
	3,527	36,84	6%n-hexano
	3,851	0,11	
	4,913	0,02	

4 - rec 38°C a 62°C	3,093	5,22	28%DCM
	3,282	0,57	
	3,391	0,61	
	3,589	93,06	67,5%n-hexano
	3,862	0,54	
5 - rec 62°C a 66°C	3,278	0,22	0%DCM
	3,389	0,31	
	3,683	98,44	95,5%n-hexano
	3,885	0,75	
	4,327	0,17	
6 - resíduo de destilação ≥ 66°C	3,280	0,09	0%DCM
	3,389	0,19	
	3,612	98,25	99%n-hexano
	3,376	0,03	
	3,862	1,00	
	4,319	0,45	

Lote 3 - DCM

A massa inicial de solvente foi 17,2 kg e a massa recuperada foi 17,1 kg.

Frações	Intervalo de temperatura de destilação(°C)	Massa (kg)	Composição (%) por CG
1 – bruto		0,030	97
2 – cabeça (2 fases)	34 – 37	2,34	100
3 – recuperado	37	3,56	100
4 – recuperado	37	3,53	100
5 – recuperado	37 – 40	1,65	97
6 – recuperado	40 a 50	4,3	97
7 – recuperado	66	1,71	98

Tabela 4.3 - Resultado da análise cromatográfica das frações 1 a 8, (Lote 3).

Fração	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%)
1-bruto	2,936	27,22	10% metanol
	3,098	72,54	88%DCM
	3,498	0,25	1%
2-Cabeça recolhido entre 34°C e 37°C	2,828	0,05	
2 fases(H ₂ O/DCM)	2,943	0,13	
	3,038	0,07	
	3,091	98,71	99% DCM
	3,542	0,85	
	3,731	0,19	
3-recolhido a 37°C	2,936	0,19	
	3,082	99,41	99% DCM
	3,533	0,39	
4 - recolhido a 37°C	2,927	10,06	4,5 % metanol
	3,084	89,68	95% DCM
	3,533	0,26	

5 - recolhido entre 37°C e 40°C	2,922	27,84	10% metanol
	3,080	70,58	86% DCM
	3,529	0,83	
	4,322	0,76	
6-recolhido entre 40°C e 50°C	2,919	32,93	10% metanol
	3,087	66,92	90% DCM
	3,527	0,12	
	4,322	0,03	
7- recolhido a 45°C	2,930	80,45	93% metanol
	3,099	18,77	
	3,532	0,51	
	4,327	0,04	

Lote 4 - DCM

A massa inicial de solvente foi 4,1 kg (volume=4L) e a massa recuperada foi 3,7 kg.

Frações	Intervalo de temperatura de destilação(°C)	Massa (kg)	composição(%)por CG
2 recuperado	37	3,4	100
3 recuperado	>37	0,3	100

Tabela 4.4 - Análise por CG das frações 1, 2 e 3 (Lote 4).

Fração	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%)
1-bruto	2,690	3,04	
	2,940	0,04	
	3,084	76,24	95% DCM
	3,286	0,59	
	3,397	0,23	
2-recolhido a 37°C	3,539	19,87	5%n-hexano
	2,687	0,03	
	2,815	0,02	
	3,082	85,62	98 % DCM
	3,527	14,23	2% n-hexano
3- recolhido acima de 37°	3,854	0,05	
	4,318	0,07	
	3,073	86,79	98% DCM
	3,390	0,11	
	3,532	10,04	2,0% n-hexano
	3,767	0,09	
	3,857	0,65	
	4,324	2,25	
	4,715	0,07	

Lote 5 – Ciclo-hexano

A massa inicial de solvente foi 6,2 kg (volume~9L)e a massa recuperada foi 6,1 kg

Frações	Intervalo de temperatura de destilação (°C)	Massa (kg)	composição(%) por CG
2 – cabeça (2 fases)	53 a 67	0,25	99,5
3 – recuperado	67 a 78	0,29	99,8
4 – recuperado	78	2,7	99,8
5 - recuperado	78	2,1	99,7
6 – recuperado	~78	0,76	98

Tabela 4.5 - Análise por CG das frações 1 a 6 (Lote 5).

Fração	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%)
1-bruto	2,689	0,06	
	2,814	0,09	
	3,107	0,02	
	3,547	0,04	
	4,690	98,96	99
	6,484	0,83	
2 - cabeça 53°C a 67°C	2,688	0,03	
	2,813	0,09	
	2,930	0,05	
	3,288	0,04	
	3,395	0,04	
	3,534	0,21	
	4,571	99,55	99,5
3-recolhido entre 67°C e 78°C	3,539	0,13	
	4,532	99,83	
	6,425	0,03	
4- recolhido a 78°C	3,540	0,06	
	4,581	99,81	99
	6,431	0,13	
5-recolhido a 78°C	3,291	0,01	
	3,399	0,01	
	3,538	0,01	
	4,532	99,68	99
	6,428	0,29	
6- recolhido acima de 79°C	4,519	98,31	98
	4,571	0,07	
	5,430	0,12	
	5,664	0,04	
	6,075	0,09	
	6,503	6,37	

Lote 6 - Clorofórmio

A massa inicial de solvente foi 7,0 kg e a massa recuperada foi 6,8 kg.

Frações	Intervalo de temperatura de destilação (°C)	Massa (kg) da fração	composição(%) por CG
1 – bruto		0,04	98
2 – cabeça (2 fases)	52 – 60,5	0,45	98
3 – recuperado	60,5 – 61	5,1	99
4 – recuperado	≥ 61	1,2	99

Tabela 4.6 - Análise por CG das frações 1 a 4 (Lote 6).

Frações	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%)	
1-bruto	2,830	0,44		
	2,948	0,67		
	3,301	0,03		
	3,408	0,04		
	3,548	1,36		
	3,794	96,87	97	
	4,341	0,33		
	4,912	0,17		
	5,284	0,10		
2-cabeça recolhido entre 50°C e 61°C	2,700	0,19		
	H ₂ O 0,30 g	2,823	4,89	
	Clorofórmio 0,15 g	3,062	0,01	
		3,116	0,04	
		3,300	0,07	
		3,548	1,36	
		3,408	0,15	
		3,548	1,08	
		3,808	93,53	94
	4,343	0,03		
3- recolhido a 61°C	2,828	0,08		
		2,946	0,33	
		3,543	0,33	
		3,803	99,17	99
		4,338	0,10	
4- recolhido acima de 61°C	2,935	2,40		
		3,537	0,06	
		3,773	94,48	95
		4,325	0,54	
		4,888	1,48	
		5,148	1,29	
	5,261	0,75		

Após separação da água (301,5 g) da amostra 2 (m=451,6 g), restaram 150 g de clorofórmio.

Lote 7 Etanol

A massa inicial de solvente foi 3,3 kg (volume=4L) e a massa recuperada foi 3,2 kg

Frações	Intervalo de temperatura de destilação (°C)	Massa (kg) da fração	composição(%) por densidade
1 – bruto		0,036	90
2 – recuperado	77	2,7	90
3 – recuperado	>77	0,47	66

Tabela 4.7 - Análise por CG das frações 1, 2 e 3 (Lote 7).

Amostra	Tempo de retenção	% cromatográfica	composição(%)
1-bruto	2,874	96,60	
	2,921	5,57	90
	3,234	0,08	
	3,907	0,09	
	6,069	5,65	
2-recolhido a 77°C	2,809	88,62	90
	2,921	5,57	
	3,234	0,08	
	3,907	0,09	
	6,069	5,65	
3- recolhido a 77°C	2,816	93,25	92
	2,925	5,85	
	3,231	0,62	
	3,853	0,12	
	5,727	0,16	

Lote 8 - Tolueno

A massa inicial de solvente foi 4,0 kg (volume~4L) e a massa recuperada foi 3,2 kg

Frações	Intervalo de temperatura de destilação (°C)	Massa (kg) da fração	Composição por CG (%)
1 – bruto		0,10	94
2 – redestilar	67 a 108	0,70	68
2 – recuperado	108	3,0	99,9
4 – recuperado	>108	0,20	99,9

Tabela 4.8 - Análise por CG das frações 1 a 4 (Lote 8).

Frações	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%)
1-bruto	1,192	5,03	
	2,698	0,01	
	2,817	1,04	
	3,539	0,04	
	4,332	0,02	
	5,662	0,02	
	6,724	93,85	93,9
2-cabeça	2,688	0,19	
	2,938	31,26	
	3,540	0,04	
	4,329	0,11	
	5,423	0,05	
	5,665	0,06	
	6,729	68,20	68,2
	6,799	0,08	
3-recolhido a 108	2,820	0,04	
	2,936	0,03	
	6,748	99,87	99,9
	6,813	0,07	
4- recolhido \cong 108	2,821	0,04	
	6,794	99,91	99,9
	6,851	0,05	

Lote 9 - Etanol

A massa inicial de solvente foi 7,2 kg (volume~9L) e a massa recuperada foi 7,1 kg

Frações	Intervalo de temperatura de destilação (°C)	Massa da fração(kg)	Pureza (%)
1-bruto		0,10	80
2 - recuperado	77	3,0	88
3 recuperado	77	2,3	88
4 recuperado	77	1,2	86
5 recuperado	77	0,60	86

Tabela 4.9 - Análise por CG das frações 1 a 5 (Lote 9).

Frações e temperatura/intervalo de recolhimento (°C)	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica	composição(%) por densidade
1-bruto	0,064	5,08	
	0,838	15,80	
	2,787	73,40	
	3,151	5,43	
	6,397	0,30	
2 - recolhido 77°C	2,808	99,86	88
	3,692	0,14	
3 - recolhido 77°C	2,857	99,96	88
	3,242	0,04	
4 - recolhido 77°C	2,798	99,90	86
	3,223	0,11	
5- recolhido acima de 77°C	2,778	94,15	80
	3,108	0,24	
	3,218	0,20	
	3,572	4,69	
	3,678	0,60	
	6,389	0,11	

Lote 10 - Etanol de limpeza

A massa inicial de solvente foi 6,8 kg (volume~8L) e a massa recuperada foi 6,7 kg

Frações	Intervalo de temperatura de destilação(°C)	Massa da fração (kg)	Pureza (%)
1-bruto		0,10	83
2 recuperado	77	2,9	91
3 recuperado	77	0,50	92
4 recuperado	77	2,7	87
5 recuperado	77	0,63	9

Tabela 4.10 - Análise por CG das frações 1 a 5 (Lote 10).

Frações e temperatura/intervalo de recolhimento (°C)	Tempo de retenção (min)	% cromatográfica
1-bruto	0,064	5,08
	0,838	15,80
	2,787	73,40
	3,151	5,43
	6,397	0,30
2 - recolhido 77°C	2,670	0,02
	2,788	99,87
	3,690	0,11
3 - recolhido 77°C	2,837	99,86
	3,230	0,14
4 - recolhido 77°C	2,807	99,89
	3,223	0,04
5 - recolhido \cong 77°C	2,786	97,18
	3,226	0,15
	3,568	2,61
	3,685	0,06

Anexo I. Gráficos gerados pelo ECOSOLVENT segundo dados da composição dos lotes 1 a 10

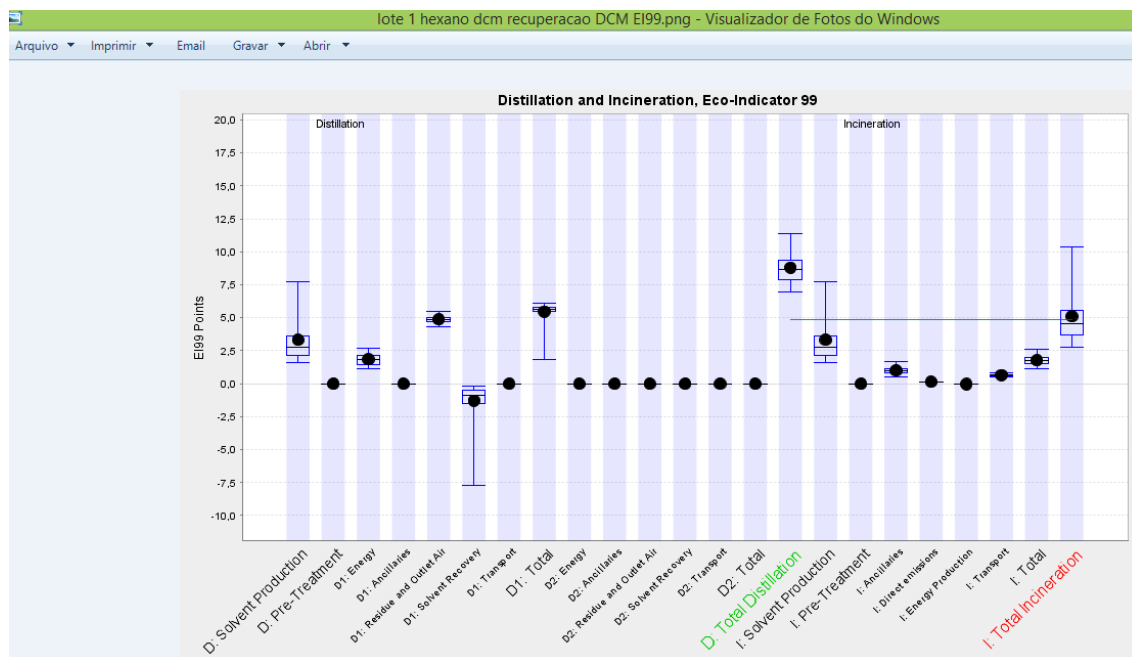


Gráfico 4.1.a. Comparação gráfica de E199 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 1, simulando a recuperação do DCM



Gráfico 4.1.b. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 1, simulando a recuperação do HEX

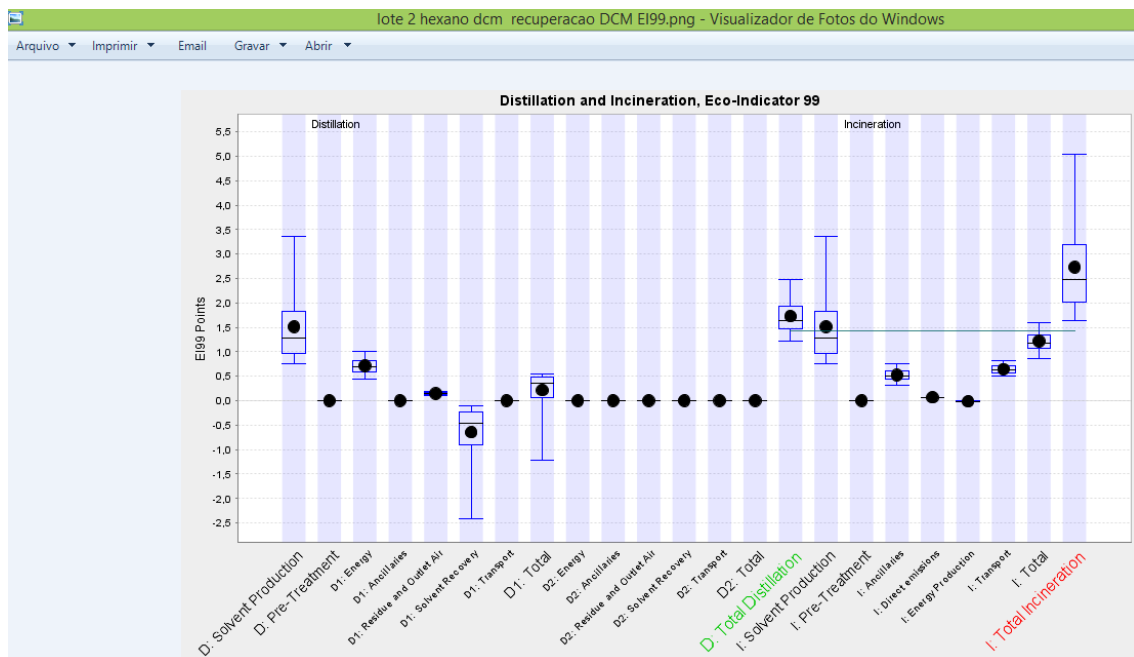


Gráfico 4.2.a.- Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 2, simulando a recuperação do DCM.

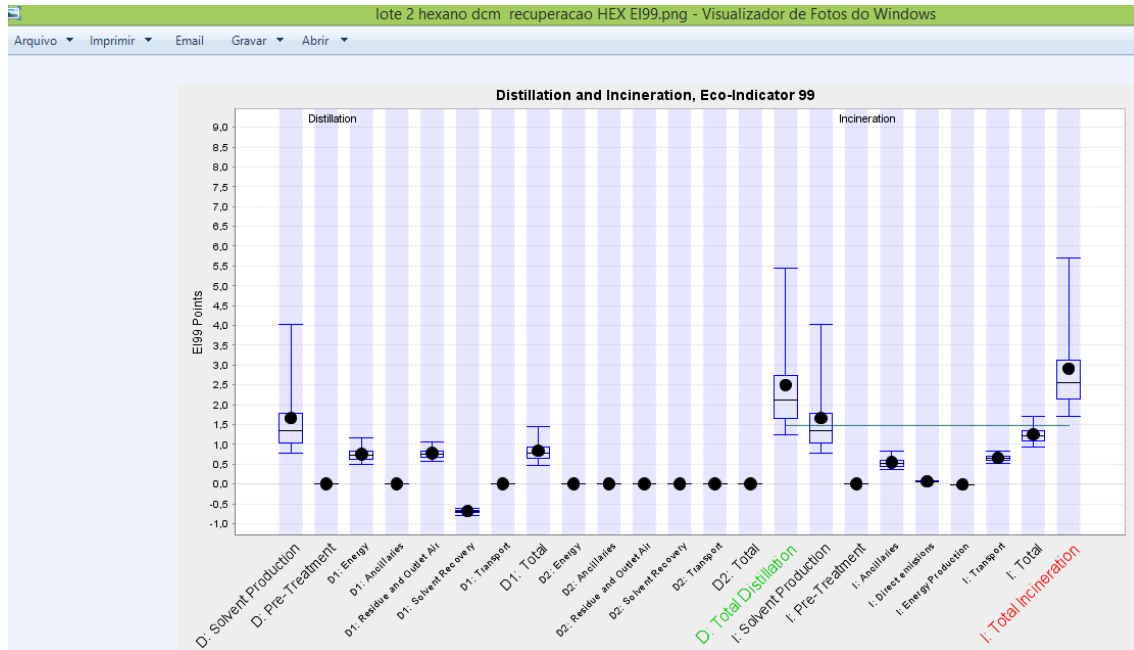


Gráfico 4.2.b.- Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 2, simulando a recuperação do n- hexano.

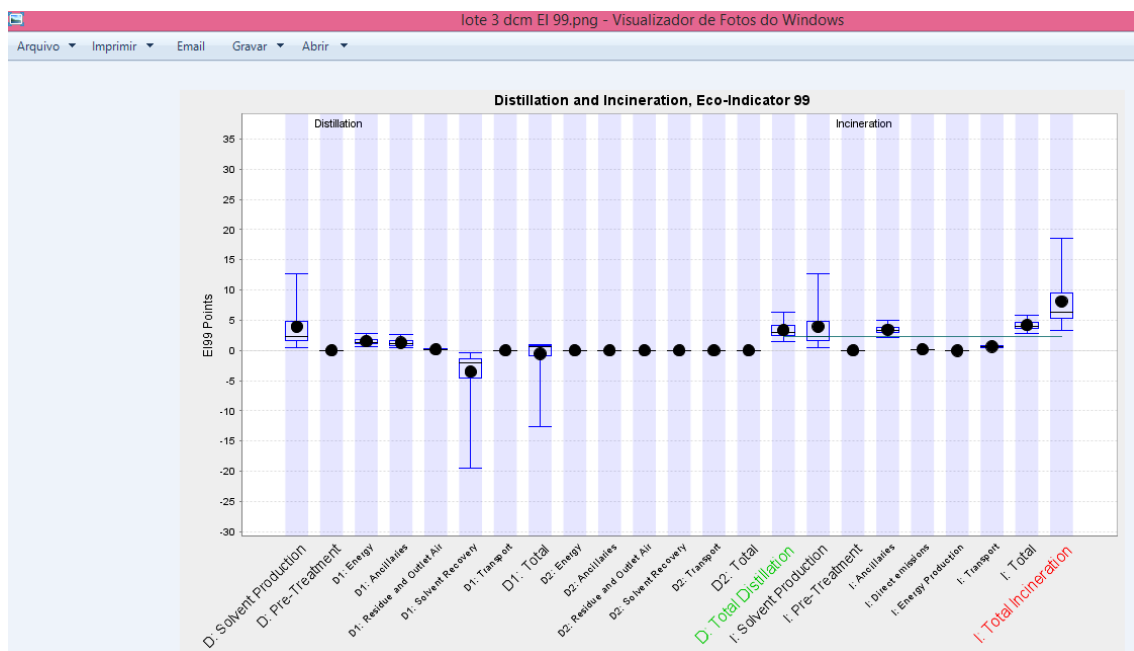


Gráfico 4.3. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 3.

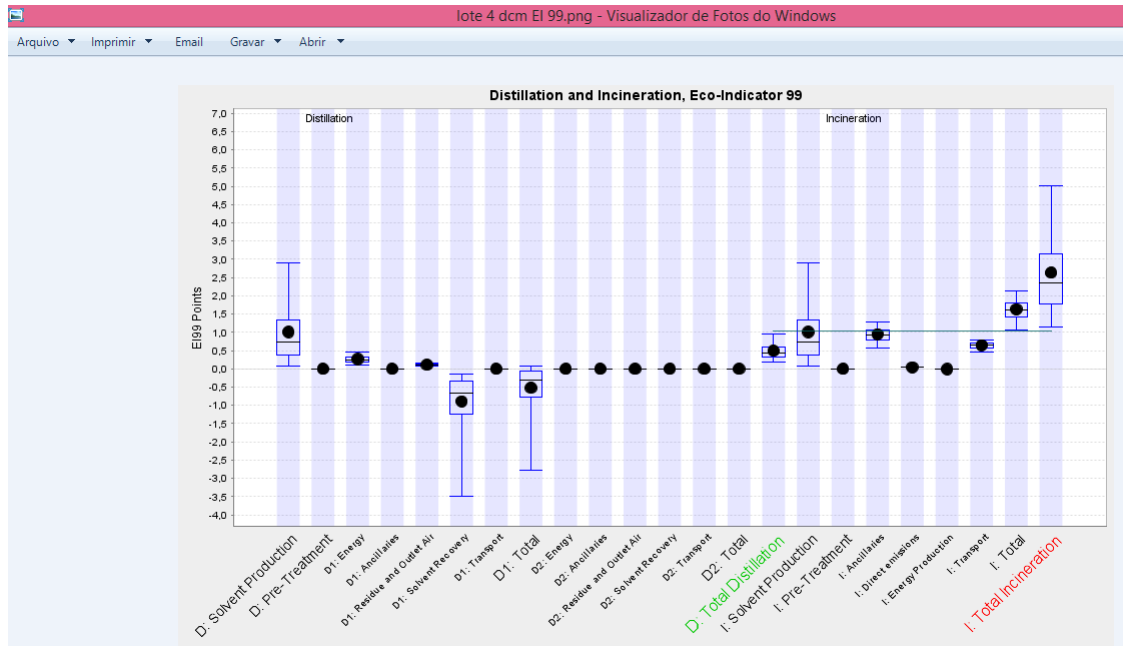


Gráfico 4.4. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 4.

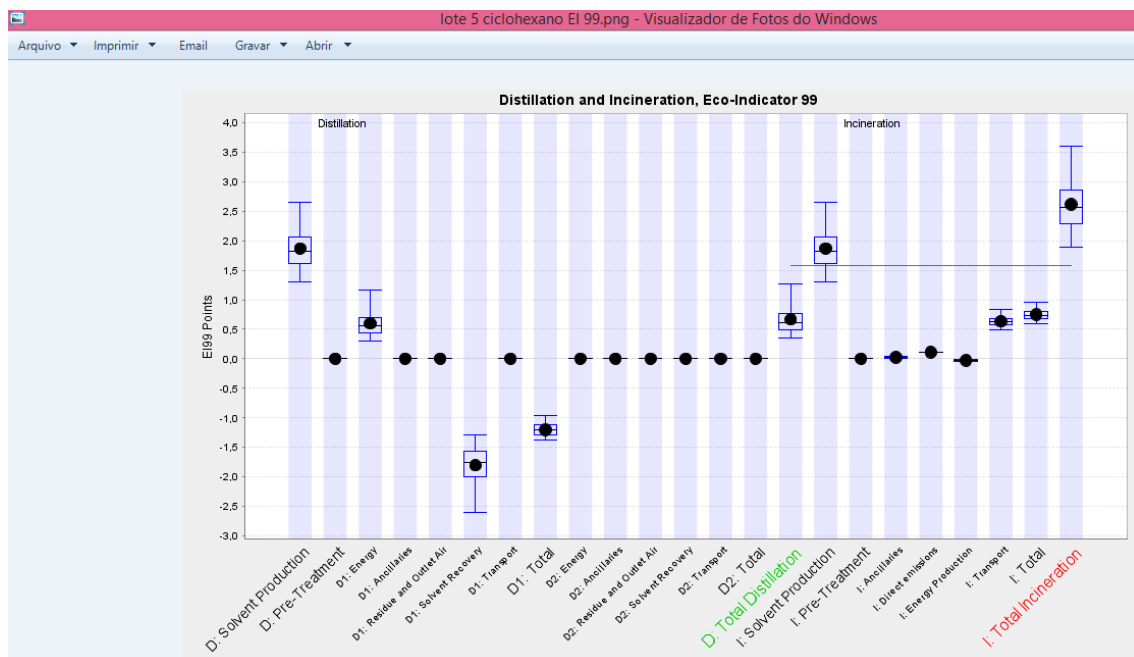


Gráfico 4.5. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 5.

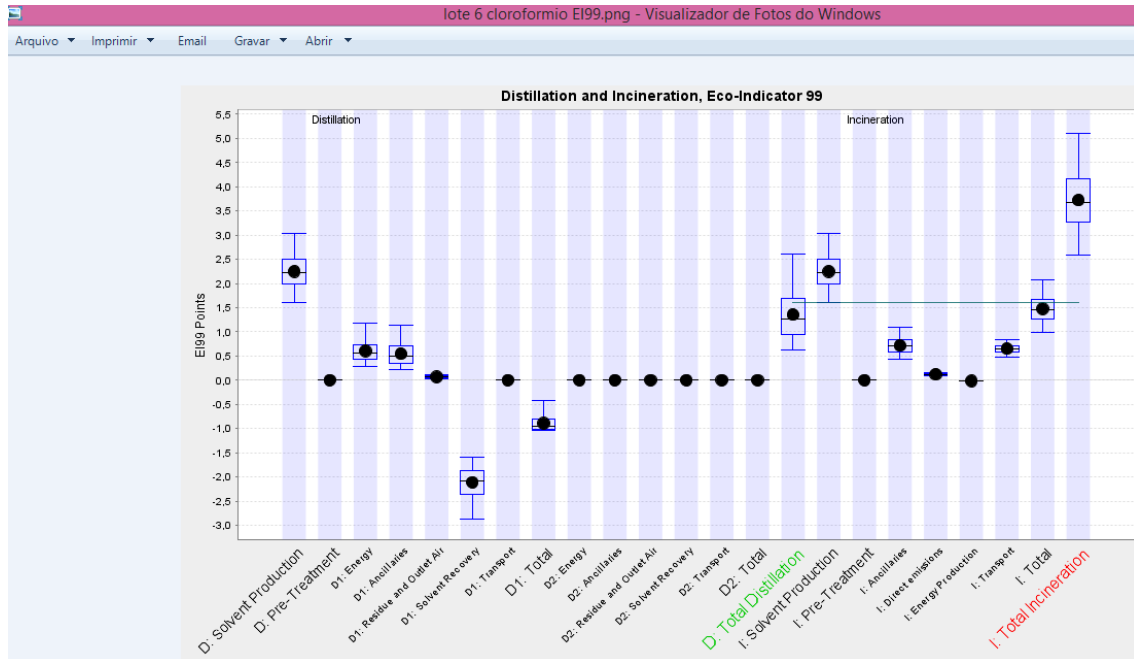


Gráfico 4.6. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 6.

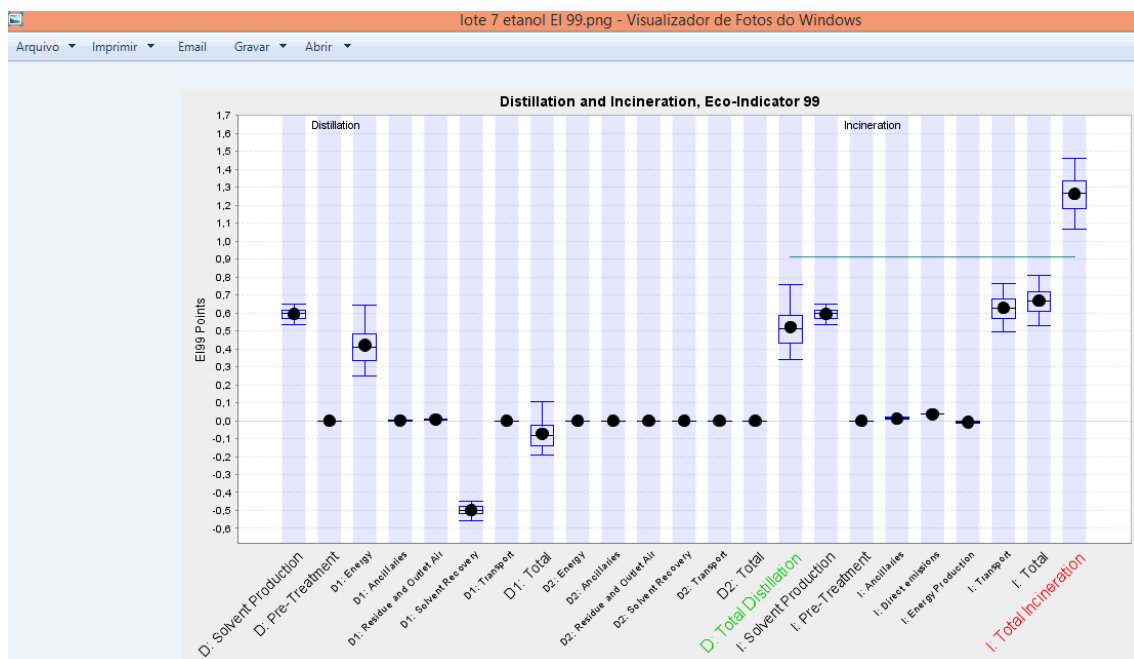


Gráfico 4.7. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 7.

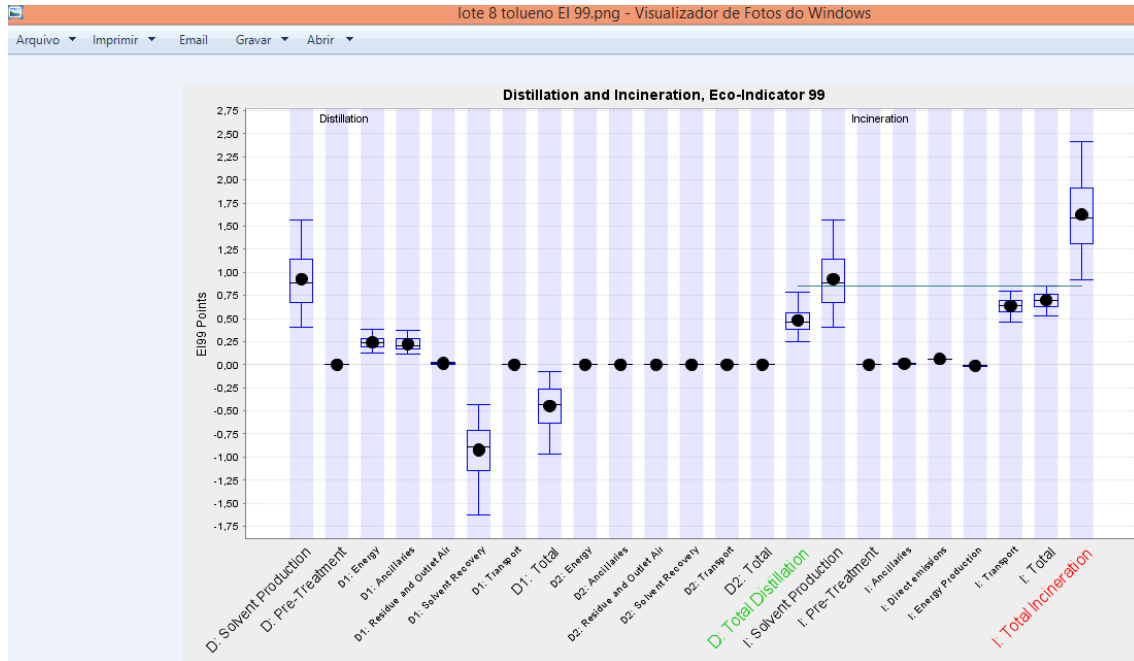


Gráfico 4.8. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 8.

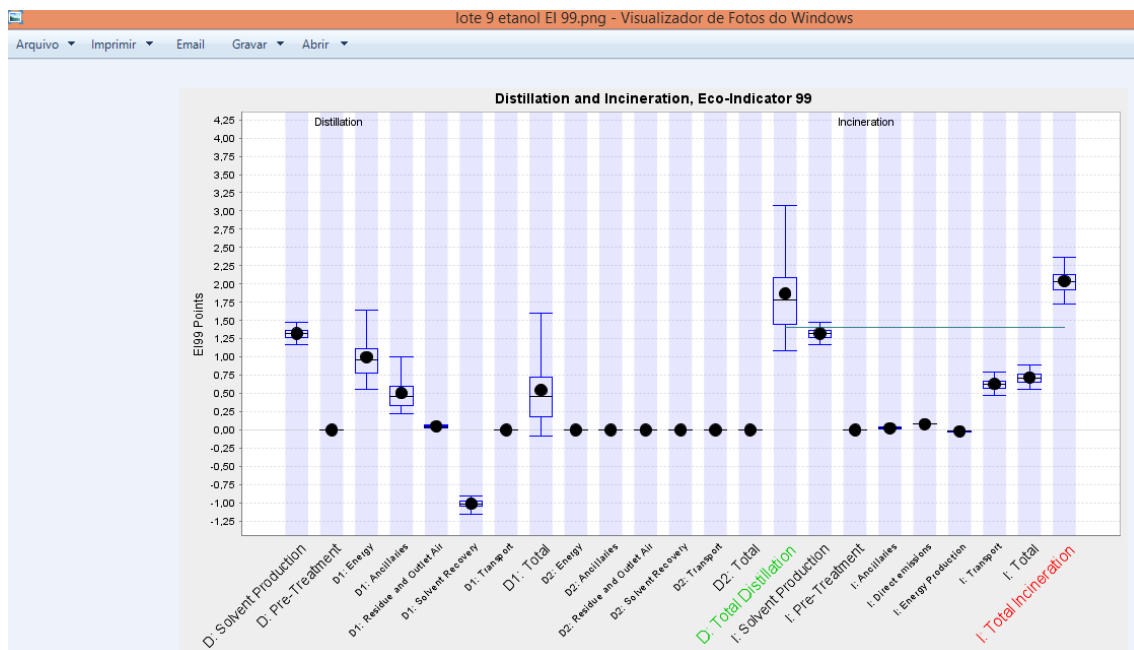


Gráfico 4.9. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 9.

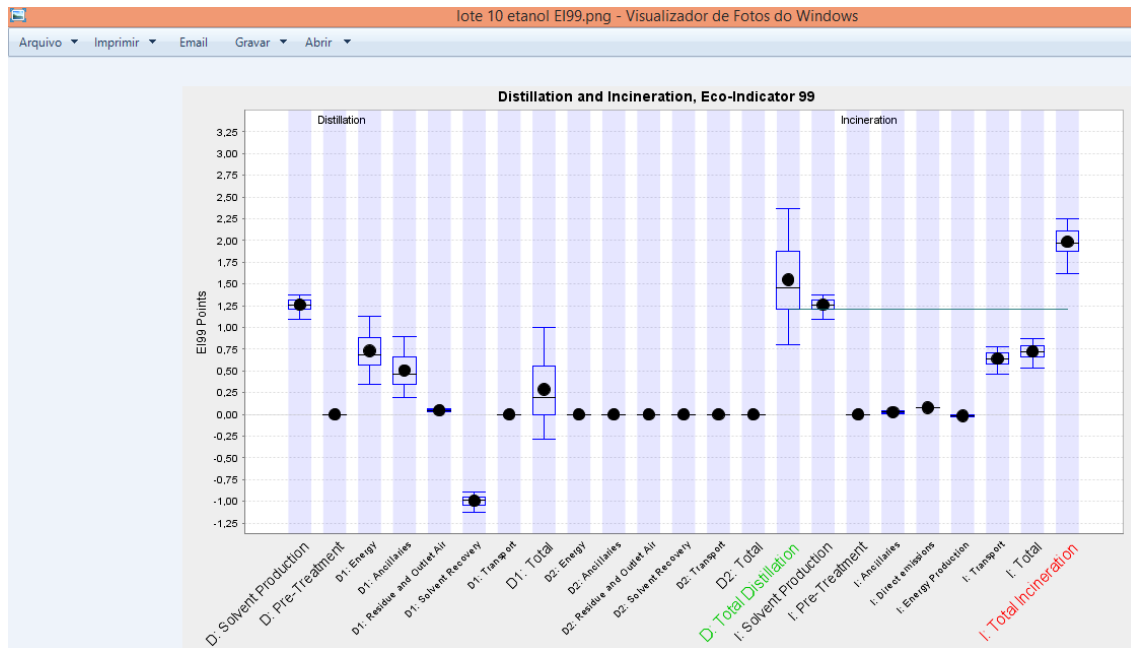


Gráfico 4.10. Comparação gráfica de EI99 para destilação e incineração, segundo dados da composição do Lote 10.

Anexo J. Gráfico *Box and whisker plot* (extremos e quartis ou caixa e bigode)

O diagrama box and whisker plot é a representação gráfica sobre a forma como os dados se distribuem quanto à:

- maior ou menor concentração;
- simetria;
- existência de valores “fora da média” (outliers).

Para fazer um gráfico de extremos e quartis para um determinado conjunto de dados, usamos as seguintes etapas.

- Primeiro, escreva o conjunto de dados em ordem crescente.
- Encontre o segundo quartil (Q_2) ou mediana (med) , que é o valor (pertencente ou não à amostra) que a divide ao meio, isto é, 50% dos elementos da amostra são menores ou iguais à mediana e os outros 50% são maiores ou iguais à mediana. O cálculo da mediana pode ser feito de dois modos:

i) se a quantidade de valores da amostra for ímpar, a mediana é o valor central da amostra.

ii) se a quantidade de valores da amostra for par, é preciso tirar a média dos valores centrais para calcular a mediana.

A mediana é mais robusta do que a média, pois não é tão sensível aos dados.

1- Quando a distribuição é simétrica, a média e a mediana coincidem.

2- A mediana não é tão sensível, como a média, às observações que são muito maiores ou muito menores do que as restantes (outliers). Por outro lado a média reflete o valor de todas as observações.

A média ao contrário da mediana, é uma medida muito influenciada por valores "muito grandes" ou "muito pequenos", mesmo que estes valores surjam em pequeno número na amostra. Estes valores são os responsáveis pela má utilização da média em muitas situações em que teria mais significado utilizar a mediana.

Verifica-se que se a distribuição dos dados:

1. for aproximadamente simétrica, a média aproxima-se da mediana.

2. for enviesada para a direita (alguns valores grandes como "outliers"), a média tende a ser maior que a mediana

3. for enviesada para a esquerda (alguns valores pequenos como "outliers"), a média tende a ser inferior à mediana



dados simétricos



enviesamento para a esquerda



enviesamento para a

direita

c) Encontre o primeiro quartil (Q_1), que é a média para a metade inferior do conjunto de dados.

d) Encontre o terceiro quartil (Q_3), que é a média para a metade superior do conjunto de dados.

e) Encontre os números mínimos e máximos no conjunto de dados.

f) Desenhe uma linha numérica com o intervalo dos dados. Marque na linha os valores mínimo (min) e máximo(max), os valores da mediana, 1º quartil (Q_1) e 3º quartil (Q_3). (No exemplo usou-se o símbolo *)

Para construir o diagrama de extremos e quartis, desenha-se um retângulo com comprimento igual à amplitude entre os quartis Q_1 e Q_3 e com altura qualquer (a altura do retângulo não tem qualquer significado).

Dentro do retângulo desenha-se um segmento de reta que assinala a posição da mediana. Dos lados do retângulo determinados pelo 1º quartil até ao mínimo e pelo 3º quartil até ao máximo, saem dois segmentos de reta.

Exemplo de conjunto de dados (notas em provas): 3, 7, 7, 3, 10, 1, 6, 6.

Ordem crescente: 1, 3, 3, 6, 6, 7, 7, 10

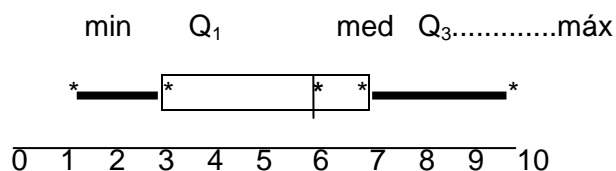
mínimo(min) = 1

máximo(max) = 10

mediana(med) = 6

primeiro quartil (Q_1 ou $Q_{0,25}$) = $(3+3)/2 = 3$

terceiro quartil (Q_3 ou $Q_{0,75}$) = $(7+7)/2 = 7$



Da representação anterior verifica-se que:

- 25% das notas são menores ou iguais a 3 pontos (as notas estão dadas em números inteiros);
- 25% das notas são superiores ou iguais a 7 pontos;
- 50% das notas estão compreendidas entre 3 e 7.

Anexo K: Resíduos e substâncias liberadas para o ar na incineração

A incineração libera diversos gases ligados à combustão e à transformação do carbono, altamente tóxicos em sua grande maioria. Dentre os gases liberados pela incineração existem gases ácidos (dióxido de enxofre (SO₂), ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (fluoreto hidrogênio, HF), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), vapor de água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂) além de outros gases do efeito estufa (GEE) e muitos metais pesados (cádmio, tálio, chumbo, mercúrio, etc.), e um grande número de substâncias cancerígenas e tóxicas para a reprodução da vida, como as dioxinas, furanos, hidrocarbonetos.(Rapport incineration)

Anexo L. Misturas e solventes tratados pelo STRES em 2013.

Relatório Anual de Recebimento - 2013 - Seção de Tratamentos de Resíduos e Solventes - Instituto de Química - Universidade de São Paulo

Solventes	Refino(L)	Recuperado(L)	Metais pesados	Solução (L)	Sólidos (kg)
acetato de etila	308	35	Total	967	171,25
Acetona	-	32,5			
Acetonitrila	-	2	 Mercúrio	 metálico	 solução
Benzeno	-	1,4			
Cicloexano	-	48	 subtotal	 1,23	 9,04
Clorofórmio	36	41,1			
Diclorometano	20	34	 Telas de amianto		 51 unidades
Etanol (limpeza)	-	345			
Éter de petróleo	-	2	 Termômetros quebrados		 42 unidades
Éter etílico	32	9			
Heptano	-	0,9			
Hexanos (incluindo n-)	168	15			
Isopropanol	-	2,4			
Metanol	57	20,2			
Tolueno	-	8,5			
Subtotal	621	597			
Misturas				Resumo de movimentação	
Acetonitrila/Água	-	133,5	Material	Destino	Quantidade (L)
Acetato de etila/Metanol	-	4,0		Refino	621
Benzeno/THF			Solventes	Recuperação	597
DCM/Eugenol	-	1,5		Misturas	364,95
DCM/Tripropilamina	-	4,0	Total (Solventes)		1.582,95
Etanol/Acetona	-	58,5			
Etanol/Acetona/Anilina		2,5	Material	Destino	Quantidade
Etanol/DCM		0,3			
Hexanos/Acetato de etila		55,0	Metais pesados		-
Hexanos/Éter etílico		1,0	Soluções	Tratamento interno	967L
Hexanos/DCM		62,0	Sólidos		171,25 kg
Hexanos/DCM/Acetona		10,0			
Hexanos/IPA		20,0	Material	Destino	Quantidade (L)
Metanol/Água		4,0			
Metanol/Clorofórmio	-	2,6	mercúrio	Recuperação	-
Tolueno/Água	-	1,0	metálico		1,23
Tolueno/Água	-	1,0	soluções		9,04
Tolueno/Silanos	-	4,0			
Total	-	365,0	total		10,27