Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Gestão e gerenciamento de resíduos químicos e aplicação da tecnologia de destilação na recuperação de solventes orgânicos: estudo de caso da reciclagem do xileno

Juliana Cristina Levada

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica).

São Carlos

2008

Aprendi e Decidi

E assim, depois de muito esperar, num dia como outro qualquer, decidi triunfar...

Decidi não esperar as oportunidades e sim, eu mesmo buscá-las.

Decidi ver cada problema como uma oportunidade de encontrar uma solução.

Decidi ver cada deserto como uma possibilidade de encontrar um oásis.

Decidi ver cada noite como um mistério a resolver.

Decidi ver cada dia como uma nova oportunidade de ser feliz.

Naquele dia descobri que meu único rival não era mais que minhas próprias

limitações e que enfrentá-las era a única e melhor forma de as superar.

Naquele dia, descobri que eu não era o melhor e que talvez eu nunca tenha sido.

Deixei de me importar com quem ganha ou perde, agora, me importa
simplesmente saber melhor o que fazer.

Aprendi que o difícil não é chegar lá em cima, e sim deixar de subir.

Aprendi que o melhor triunfo que posso ter, é ter o direito de chamar a alguém
de "Amigo".

Descobri que o amor é mais que um simples estado de enamoramento, "o amor é
uma filosofia de vida".

Naquele dia, deixei de ser um reflexo dos meus escassos triunfos passados e
passei a ser a minha própria tênue luz deste presente.

Aprendi que de nada serve ser luz se não vai iluminar o caminho dos demais.

Naquele dia, decidi trocar tantas coisas...

Naquele dia, aprendi que os sonhos são somente para fazer-se realidade.

E desde aquele dia já não durmo para descansar...

Agora simplesmente durmo para sonhar...

Walt Disney

DEDICATÓRIA

À DEUS, por estar sempre presente
em minha vida, iluminando meu caminho
e dando-me forças para sempre continuar.

À minha abençoada família, Luis, Rosemeire,
Cleber e Aline, por todo amor, incentivo e apoio.

Ao grande amor da minha vida,
meu melhor amigo e confidente, Betinho.
Minha gratidão por sua compreensão,
companheirismo, carinho e incansável apoio
em todos os momentos de minha vida.

À todos aqueles, e são muito,
que juntaram-se a mim, em diferentes pontos
da minha caminhada; firmaram o passo e
sorriram comigo na alegria e
seguraram-me as mãos na tristeza.

AGRADECIMENTOS

À querida amiga Ana Carolina (Carô) e Profa. Dra. Eny Maria Vieira, pela inestimável colaboração para o desenvolvimento deste trabalho e pela paciência e incentivo quando a elas eu recorria.

Aos Professores: Dr. Emanuel Carrilho, Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis e Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro, pela ajuda para que esse trabalho se concretizasse.

À Maria Silvia de Guzzi Plepis e Andréia Cristina Cardozo de Moraes pelos grandes auxílios e apoio.

Às minhas queridas avós, Maria e Aurora e à minha querida tia Laura, pelas orações.

Aos meus queridos, tio Celso, tio Gi e tia Ana, que, mesmo distantes, sempre me apoiaram, incentivaram e torceram por mim.

À todos meus familiares e amigos, que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho e torcem por mim.

Ao Flávio Antônio Cortez, pelas inúmeras ajudas e aos amigos Silvinha e Ari.

À CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho de pesquisa foi elaborado com o objetivo de apresentar os resultados da recuperação e reciclagem de xileno, gerado em laboratórios de análises clínicas. É importante salientar a importância de um programa de gestão e gerenciamento de resíduos químicos, principalmente em instituições de ensino e pesquisa, de forma a contribuir para a preservação do ambiente e possibilitar a formação de profissionais conscientes, acostumados às práticas corretas de gestão e gerenciamento de resíduos químicos. A recuperação do resíduo de xileno foi feita por meio da técnica de destilação fracionada. Para a verificação da eficiência da recuperação do xileno, foram analisadas amostras do resíduo de xileno, do xileno recuperado e do xileno padrão, com o propósito de comparar os resultados obtidos destas amostras por meio das análises de Espectrofotometria de ultravioleta – visível, (UV-Vis), Refratometria, Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). Os resultados desta pesquisa confirmam a eficiência da recuperação do resíduo de xileno, possibilitando que este retorne ao processo produtivo ou gerador, na forma de produto, refazendo assim, o ciclo por completo. A recuperação do resíduo de xileno e sua reciclagem traz benefícios ambientais e econômicos.

ABSTRACT

This research was elaborated with the objectives to present the results of recovery and recycling of xylene, generated in clinical analyses laboratories. It is essential to point out the importance of management and chemical waste management program, especially in education and research institutions, contributing to environment preservation and to making possible the qualification of conscientious professionals, used with correct practices of management and the chemical waste management. The xylene waste was recovered by fractional distillation technique. To verify the efficiency of the xylene recovery it was analyzed samples of waste xylene, recovered xylene and standard xylene, to compare the obtained data of these samples through the ultraviolet-visible Spectrophotometry (UV-Vis), Refractometry, Gas Chromatography (GC) and connected Gas Chromatography to the Spectrometry of Mass (GC-MS) analyses. The results of this work confirmed the efficiency of the xylene recovery, making possible its return to the productive or generator processes as a product, thus completing the entire cycle. The recovery of the xylene waste and its recycling has important ambient and economic benefits.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - isômeros do xileno (a) orto, (b) meta, e (c) para.....	7
Figura 2 – Escala de prioridades a ser seguida quando da implantação de um Programa de Gerenciamento de Resíduos . Fonte:TAVARES e BENDASSOLLI, 2005.....	14
Figura 3 - Fluxograma contendo as etapas da reciclagem do xileno.....	17
Figura 4 - Sistema de destilação simples.....	20
Figura 5 - Sistema de destilação fracionada.	22
Figura 6 - Foto do sistema de destilação fracionada implantado no Laboratório de Resíduos Químicos - Campus São Carlos.....	31
Figura 7 - Fluxograma do processo de destilação do xileno.	32
Figura 8 - Espectros de absorção no ultravioleta do resíduo de xileno não tratado na região de 190 a 600nm.	37
Figura 9 - Espectros de absorção no ultravioleta do xileno padrão na região de 190 a 600nm.	37
Figura 10 - Espectros de absorção no ultravioleta do xileno recuperado na região de 190 a 600nm.	38
Figura 11 - Sobreposição dos espectros de absorção do xileno recuperado, do resíduo de xileno e do xileno padrão.....	38
Figura 12 - Cromatograma registrado para o xileno padrão.....	41
Figura 13 - Cromatograma registrado para o álcool padrão.....	42
Figura 14 - Cromatograma registrado para o resíduo de xileno não tratado.	43
Figura 15 - Cromatograma registrado para o xileno recuperado.....	44
Figura 16 - Cromatograma de massas registrado para o xileno padrão.....	45
Figura 17 - Cromatograma de massas registrado para o resíduo de xileno não tratado.....	46
Figura 18 - Cromatograma de massas registrado para o xileno recuperado.....	47
Figura 19 - Fragmentograma registrado para o primeiro pico do xileno padrão.....	47
Figura 20 - Fragmentograma registrado para o segundo pico do xileno padrão.	47
Figura 21 - Fragmentograma registrado para o terceiro pico do xileno padrão.	48
Figura 22 - Fragmentograma registrado para o quarto pico do xileno padrão.	48
Figura 23 - Fragmentograma registrado para o quinto pico do xileno padrão.	48
Figura 24 - Fragmentograma registrado para o primeiro pico do resíduo de xileno.....	48
Figura 25 - Fragmentograma registrado para o segundo do resíduo de xileno.	49

Figura 26 - Fragmentograma registrado para o terceiro pico do resíduo de xileno.....	49
Figura 27 - Fragmentograma registrado para o quarto pico do resíduo de xileno.....	49
Figura 28 - Fragmentograma registrado para o quinto pico do resíduo de xileno.....	49
Figura 29 - Fragmentograma registrado para o primeiro pico do xileno recuperado.....	50
Figura 30 - Fragmentograma registrado para o segundo pico do xileno recuperado.	50
Figura 31 - Fragmentograma registrado para o terceiro pico do xileno recuperado.	50
Figura 32 - Fragmentograma registrado para o quarto pico do xileno recuperado.	50
Figura 33 - Fragmentograma registrado para o quinto pico do xileno recuperado.	50
Figura 34 - Interconversão entre os isômeros de xileno.....	51
Figura 35 - Proposta de Fragmentação: Formação do tolueno através do íon tropílio.....	52
Figura 36 - Proposta de Fragmentação: Formação do tolueno através da protonação do substituente metila.....	52
Figura 37 – Proposta de Fragmentação: Formação do etilbenzeno através do metil-ciclo- heptatrieno.	53
Figura 38 – Proposta de Fragmentação: Formação do etilciclohexano através do metil-ciclo- heptatrieno.	53

SUMÁRIO

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Aspectos Gerais.....	1
1.2 - Solventes Orgânicos	4
1.3 - Xileno.....	7
1.4 - Riscos Químicos em hospitais e laboratórios de anatomia patológica e histologia	9
1.5 – Geração do Resíduo de Xileno.....	11
1.6 - Gestão e Gerenciamento de Resíduos Químicos.....	12
1.6.1 – Gestão e Gerenciamento de Resíduos em Instituições de Ensino e Pesquisa	15
1.7. Metodologia.....	16
1.7.1 – Processo de Reciclagem do Xileno	16
1.7.2 - Destilação	18
1.7.3 – Destilação Simples ou Diferencial	19
1.7.4 – Destilação Fracionada	20
1.7.5 – Espectrofotometria de UV-Vis	22
1.7.6 - Refratometria.....	24
1.7.7 – Cromatografia Gasosa	25
1.7.8 – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas	27
2 – OBJETIVOS	30
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
3.1 – Destilação.....	31
3.2 – Espectrofotometria de UV-Vis	33
3.3 – Refratometria.....	33
3.4 – Cromatografia Gasosa	34
3.5 – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas	34

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 – Espectrofotometria de UV-Vis	36
4.2 – Refratometria.....	39
4.3 - Cromatografia Gasosa	41
4.4 – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas	45
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	54
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Aspectos Gerais

A geração de resíduos sempre fez parte de toda e qualquer atividade realizada pelo homem ao longo do tempo. O tratamento dos resíduos gerados também não é um tema atual. Antigamente, o tratamento era feito pela própria natureza por meio de dispersão, diluição e degradação desses materiais.

Com o desenvolvimento industrial e o crescimento progressivo de sua produção, em consequência do aumento da população mundial e do desejo de melhor qualidade de vida, a preocupação com os problemas ambientais resultantes dos processos industriais aumentou significativamente. Afinal, não foi apenas a produção industrial que cresceu, mas também a quantidade de resíduos por ela gerados (MOZETO; JARDIM; GUIMARÃES, 1998). A saúde humana e a qualidade do meio ambiente degradam-se constantemente devido a quantidade cada vez maior de resíduos perigosos que são produzidos.

É de extrema importância para a proteção do meio ambiente e consequentemente da saúde do homem o controle efetivo da geração, do armazenamento, do tratamento, da reciclagem e reutilização, do transporte e da recuperação de resíduos perigosos (SORENSEN et al., 1998).

O descaso ou despreparo na questão do gerenciamento de resíduos químicos em vários lugares do mundo leva a graves danos da natureza, os quais podem ter repercussões negativas à saúde humana e ao meio ambiente. Tal fato tem motivado, por parte de vários países, o desenvolvimento de planos de gerenciamento seguros e sustentáveis para diferentes resíduos gerados pela população, indústria e diversas instituições (AFONSO et al., 2003).

O risco industrial associado à emissão de resíduos pode variar muito, seja em função

da capacidade produtiva, dos mecanismos de segurança disponíveis (monitoração automática, segurança de armazenagem, etc), ou da linha de produtos, (características das substâncias químicas geradas) (LINNINGER; CHAKRABORTY; COLBERG, 2000).

Assim sendo, o inerente potencial dos riscos envolvidos no manejo de substâncias químicas, aumenta a importância da implantação de programas de gerenciamento de resíduos eficazes, a fim de evitar o comprometimento da segurança e saúde de trabalhadores, população e meio ambiente (MONTESANO; HALL, 2001).

Qualquer que seja a estratégia adotada, aspectos como saúde, segurança e impacto ambiental devem sempre ser considerados tanto por grandes, quanto por pequenos geradores de resíduos (BINIECKA; CAMPANA; IANNILLI; 2005).

A necessidade de controlar e descartar adequadamente os subprodutos e de utilizar os solventes de maneira a minimizar os danos ambientais, tornou evidente tanto para a população, como para a comunidade científica, que a melhor maneira de minimizar resíduos e evitar altos custos associados a eles, é em primeiro lugar prevenir a poluição e ter conhecimento prévio de um plano de gerenciamento para os resíduos que serão gerados (LENARDÃO et al., 2003).

Na tentativa de minimizar os efeitos nocivos destas substâncias, tanto para o meio ambiente quanto para a população, surge na década de 90 o conceito de Química Verde, também conhecido como Química Limpa. A química verde tem por princípio a prevenção da poluição causada por atividades na área química. Esta estratégia visa a desenvolver metodologias e/ou processos que usem e gerem a menor quantidade de materiais tóxicos e/ou inflamáveis. Neste caso, os riscos seriam minimizados e, uma vez que o processo fosse implantado, os gastos com tratamento de resíduos seriam menores (ANASTAS; WARNER, 2000).

A redução dos resíduos gerados é de caráter econômico, social e legal, já que

entidades de vários países têm adotado políticas cada vez mais rígidas no sentido de se fomentar a redução, reciclagem ou reaproveitamento dos resíduos gerados (BUTLER; HOOPER, 2005; JOHN; ZORDAN, 2001; FEHR; CASTRO; CALÇADO, 2000; PHILLIPS et al., 1999; EIGHMY; KOSSON, 1996).

Neste contexto, o próprio conceito "resíduo" assim como o seu ciclo (que envolve reuso, reciclagem, etc.) tem sido objeto de discussão e estudo (DIJKEMA, REUTTER, VERHOEF, 2000).

O reuso e a reciclagem de resíduos são os destinos mais adequados aos resíduos. A diferença entre reuso e reciclagem está no fato de que, no primeiro caso, o material pode ser reutilizado no estado em que se encontra, sem a necessidade de qualquer processo, o que não ocorre no caso da reciclagem onde o resíduo deve necessariamente passar por algum tipo de tratamento (JARDIM, 1998).

O que se observa na prática é que o reuso é pouco utilizado, sendo a reciclagem o principal processo para os seguintes resíduos:

- a) Solventes orgânicos
- b) Combustíveis em geral
- c) Óleos
- d) Resíduos ricos em metais, especialmente os preciosos
- e) Ácidos e bases
- f) Catalisadores

Dentre os processos de reciclagem a destilação fracionada é, sem dúvida, o processo mais utilizado no caso de solventes orgânicos, seguida por filtração para resíduos sólidos e extração por solventes para óleos e sólidos (AHMAD; BARTON, 1999; JARDIM, 2001).

Os solventes orgânicos por serem amplamente utilizados em diversos tipos de processos e por terem alto grau de toxicidade são muito visados para a recuperação e reutilização, além de ser alvo de vários estudos (PRADO, 2003).

1.2 - Solventes Orgânicos

Solventes orgânicos são obtidos do refino do petróleo cru e são de grande uso industrial, comercial e doméstico (ALI, 1980).

Um solvente pode ser definido como uma substância capaz de dissolver outra substância para formar um líquido. Os solventes podem ser amplamente classificados como aquosos ou orgânicos e dentro de cada classificação, são necessárias subdivisões para esclarecer diferenças na estrutura e nas propriedades físicas (ENVIRONMENTAL HEALTH UNIT, 2002).

Os solventes orgânicos, por exemplo, podem ser classificados de acordo com seus grupos químicos, de acordo com a configuração dos átomos de hidrogênio e carbono e de acordo e com a presença de diferentes grupos funcionais. Alguns exemplos de solventes orgânicos são: hexano, heptano, hidrocarbonetos cíclicos (ciclohexano), ésteres (acetato de etila), hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno), álcoois (álcool etílico), cetonas (acetona), hidrocarbonetos halogenados (clorofórmio), aldeídos (formaldeído), entre outros.

Solventes com grupos químicos diferentes apresentam características diferentes entre si, entretanto, nos solventes de mesmo grupo químico, as propriedades se alteram ligeiramente com o aumento da massa molar dos solventes (ENVIRONMENTAL HEALTH UNIT, 2002).

Os principais fatores que influenciam as propriedades dos solventes orgânicos são:

- Número de átomos de carbono presente
- Presença de ligações simples (molécula saturada) ou ligações duplas e triplas (molécula insaturada)
- Estrutura da molécula, de cadeia aberta (ramificada ou não ramificada), cíclica (aromática ou não aromática) e (ramificada ou não ramificada)
- Presença de grupos funcionais.

As propriedades de dissolução dos solventes orgânicos tendem a se acentuar quanto menor o número de átomos de carbono presentes na molécula e com o maior grau de saturação das moléculas, ou seja, moléculas insaturadas se tornam mais reativas que moléculas saturadas (ENVIRONMENTAL HEALTH UNIT, 2002).

Além da alta reatividade alguns fatores são capazes de aumentar a periculosidade dos solventes orgânicos:

- Volatilidade
- Solubilidade em água
- Inflamabilidade (ENVIRONMENTAL HEALTH UNIT, 2002).

De acordo com a periculosidade de cada solvente estes devem ser armazenados separados de outras classes de produtos químicos e devem ser etiquetados para mostrar as precauções de armazenamento.

Os solventes possuem um papel importantíssimo na indústria. Cerca de 50 ou mais solventes estão disponíveis no mercado em grande escala, para uma enorme variedade de aplicações, tais como: processos de extração, matéria-prima para fabricar outros produtos químicos, propelentes em aerossóis, na indústria de tintas, em cosméticos, etc (KAKABASE, 1984).

Entre as atividades que empregam estas substâncias, destacamos:

- Impressão gráfica
- Produção farmacêutica
- Produção química
- Produção de tintas, vernizes e lacas
- Limpeza doméstica e industrial (desengraxe)
- Combustíveis (gasolina, querosene, etc)
- Matérias primas (plásticos, explosivos, etc)
- Indústria de extração (óleos comestíveis, perfumes, etc)

Um dos principais problemas da indústria química está relacionado com a utilização de solventes orgânicos (voláteis ou não) em seus processos, já que, dependendo do solvente utilizado, sua manufatura, transporte, estoque, manuseio e descarte representam aspectos que demandam cuidados e investimento. Está no âmbito da Química Verde estudar estratégias para minimizar estes problemas (SILVA; JONES JR.,2001).

Recuperação e descarte de solventes são tópicos fundamentais que possuem relevantes aspectos econômicos e ambientais. Deve-se observar que a não recuperação de solventes acarreta, geralmente, um maior custo em termos de tratamento de efluentes e o desperdício de um material que poderia ser reaproveitado (SANSEVERINO, 2002).

Um solvente que vem sendo muito utilizado é o xileno. Este solvente é amplamente utilizado nos laboratórios histo-patologias (como agente diafanizador e desparafinante) apesar de seus diversos efeitos tóxicos ao organismo e ao meio ambiente (ALBUQUERQUE et al.,2006). Devido a grande quantidade de xileno consumido por hospitais e clínicas de análises têm-se observado um aumento no interesse relativo à sua recuperação e reutilização.

Dentre os cinquenta produtos químicos mais produzidos nos Estados Unidos das

Américas em 1995, o xileno ocupou a vigésima terceira posição, com uma produção anual de aproximadamente 4,3 bilhões de kilogramas. O produto químico produzido em maior quantidade foi o ácido sulfúrico, enquanto, o produzido em menor quantidade, ocupando a quinquagésima posição foi a produção de nitrobenzeno (CHEMICAL & ENGINEERING NEWS, 2006).

1.3 - Xileno

O xileno é um líquido incolor, de odor característico, nocivo e inflamável, e a sua solução comercial resulta de uma mistura de três isômeros de xileno (figura 1) e etilbenzeno. Quimicamente, trata-se de um composto orgânico volátil, que pode provocar tosse, dores de cabeça, dificuldades respiratórias, perda de memória a curto prazo, depressão no sistema nervoso central e irritações ocular e cutânea. (CROUTE et al.2002).

Figura 1 - isômeros do xileno (a) orto, (b) meta, e (c) para.

O xileno, também conhecido pelos nomes de xilol, dimetilbenzeno e metil tolueno, é um líquido obtido do petróleo bruto e como outros petroquímicos de grande importância industrial, é produzido principalmente através do processo de refino e reforma do petróleo

(HUNT, 1996).

Os três xilenos isoméricos podem ser produzidos a partir do alcatrão por destilação, porém sua fonte principal é o óleo cru. A partir da fonte fóssil pode-se obter uma mistura de isômeros contendo de 50 a 60% de *meta*-xileno e de 20 a 25% de cada um dos isômeros *orto* e *para* (IRWIN et al.,1997).

O xileno é muito utilizado em tintas, adesivos, revestimentos, produtos de limpeza, pesticidas, gasolina, na fabricação de corantes, na produção de ácido benzóico, anidrido ftálico e do ácido tereftálico, além de ser largamente utilizado em laboratórios e hospitais para análises patológicas e histológicas (BEASLEY, 1992).

Os isômeros *meta* e *para*-xileno possuem algumas propriedades muito parecidas. Como pode ser visto na tabela 1, o ponto de ebulição, o índice de refração e a densidade dos isômeros *meta* e *para*-xileno são muito próximos. A diferença entre os pontos de ebulição dos isômeros *meta* e *para* e do isômero *orto* permite que este seja destilado separadamente dos outros isômeros. Quando o destilado esfria, o isômero *para* se cristaliza, permitindo que ele seja separado do isômero *meta* por cristalização fracionada (IRWIN et al.,1997).

Tabela 1 - Constantes físicas dos isômeros de xileno.

ISÔMEROS	ORTO	META	PARA
Ponto de ebulição (°C)	144	139,3	137 – 138
Ponto de fusão (°C)	- 25	- 47,4	13 - 14
Índice de refração (η_D)*	1,5055	1,4972	1,4958
Densidade (g.mL ⁻¹)	0,8802	0,8642	0,8611

* valores de índice de refração à 20°C.

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th.

Embora haja outras aplicações para os xilenos nas indústrias de corantes e perfumaria e apesar de o *p*-xileno ser utilizado como um solvente e ser importante na fabricação de alguns herbicidas, quase a totalidade de *p*-xileno produzida é utilizada na fabricação de ácido tereftálico purificado (PTA). O PTA é convertido em fibras de poliéster, resinas e filmes e em tereftalato de dimetila (DMT) (IRWIN et al.,1997).

A utilização do xileno é indispensável para a realização de exames de anatomia patológica e citologia, pois torna os tecidos translúcidos, participando da etapa de clareamento ou diafanização permitindo uma visualização dos tecidos à microscopia óptica (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 2004).

1.4 - Riscos Químicos em hospitais e laboratórios de anatomia patológica e histologia

No ambiente hospitalar são manuseados com frequência, diversos produtos químicos e com isso está presente à possibilidade de risco químico, o qual pode ocorrer por contacto direto com os produtos e/ou por inalação de fatores químicos do ambiente (na forma de partículas, gases e vapores).

Considerando o tipo de utilização destes produtos dentro de um hospital, estes podem ser agrupados da seguinte forma:

- Gases anestésicos e outros gases
- Citostáticos ou drogas antineoplásicas
- Desinfetantes
- Solventes orgânicos
- Outros produtos químicos (BANCROFT; STEVENS,1990).

No grupo dos solventes orgânicos e outros produtos químicos está incluso um conjunto de reagentes de laboratório dos quais podem-se destacar:

- Hidrocarbonetos alifáticos
- Cetonas
- Álcoois
- Xilenos

Outros produtos químicos

- Acrilamida,
- Brometo de etídeo (utilizados na extração do ADN) (BANCROFT; STEVENS, 1990).

Dentre os reagentes citados acima, o xileno é um dos solventes mais utilizados em análises clínicas em hospitais, juntamente com os álcoois. A grande quantidade utilizada destes solventes faz com que sua recuperação seja viável tanto econômica quanto ambientalmente.

A maior parte dos produtos químicos utilizados em hospitais possui alta periculosidade e toxicidade, assim sendo, no seu manuseio é fundamental a sensibilização para as boas práticas de trabalho, bem como a aplicação das regras da gestão dos resíduos (NRC, 1995).

A prevenção dos riscos químicos passa pela implementação de medidas de controle que podem ser hierarquizadas do seguinte modo: substituição dos agentes de maior nocividade, medidas de engenharia (confinação, ventilação geral e localizada), boas práticas de trabalho (traduzidas em procedimentos que incluam informação de segurança), equipamento de proteção individual adequado, organização do trabalho, sistemas de alerta e formação e informação de todos os profissionais (COSTA; CHAVES, 1943).

1.5 – Geração do Resíduo de Xileno

A geração do resíduo de xileno ocorre devido aos procedimentos realizados nos laboratórios de histologia, citologia e patologia para diagnósticos de doenças. Geralmente esses procedimentos são semelhantes nos diferentes serviços de saúde, como hospitais, clínicas e laboratórios de pesquisa, diferenciando-se apenas na quantidade de resíduo gerado, consequência da alta demanda de exames.

Essas análises são normalmente realizadas através da preparação de lâminas para observação microscópica, a qual é feita através de um procedimento com várias etapas (obtenção da amostra, fixação, desidratação, diafanização ou clareamento, inclusão ou impregnação, microtomia, coloração e montagem) onde se utilizam produtos químicos em algumas etapas, como na desidratação, diafanização, entre outros (DRURY; WALLINGTON, 1980).

O uso destes produtos químicos no processo de preparação das laminas consiste em:

- 1) Desidratação: tem como finalidade a remoção da água através da adição de álcool etílico.
- 2) Diafanização: tem como objetivo remover o álcool, que substituíra a água no interior dos tecidos, por um solvente que seja, ao mesmo tempo, miscível com álcool e com a parafina. O solvente utilizado neste caso é o xileno, que é insolúvel em água, bem solúvel em álcool etílico e possui maior densidade quando comparado com o álcool.
- 3) Inclusão: tem como finalidade impregnar os tecidos com uma substância de consistência firme que permita, em etapa posterior cortá-los em fatias finas para depois corá-los, possibilitando assim a sua visualização ao microscópio; o bloco de tecido será submetido a várias trocas de parafina quente, que se dissolve

prontamente no xileno. A parafina derretida, ao esfriar-se, endurece tornando o bloco preparado para a microtomia (OLIVEIRA, 2007).

Assim tem-se que as etapas de desidratação, diafanização e inclusão são as responsáveis pela geração do resíduo final contendo xileno, álcool e parafina.

1.6 - Gestão e Gerenciamento de Resíduos Químicos

As indústrias são, de um modo geral, as maiores geradoras de resíduos químicos (em termos de volume e periculosidade) e a maior parcela está concentrada no estado de São Paulo, considerada a região mais industrializada do país. De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (ABETRE) são gerados cerca de 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos anualmente no país e apenas 22% recebem tratamento adequado (NOLASCO; TAVARES; BENDASSOLLI, 2006).

Com intuito de conscientizar os geradores de resíduos e aumentar a quantidade de resíduos tratados as grandes indústrias em parceria com instituições de ensino têm procurado desenvolver programas de gestão e gerenciamento de resíduos químicos.

Ao implantar um programa de gestão e gerenciamento de resíduos (PGGR), seja em uma empresa ou universidade, várias ações devem ser realizadas simultaneamente, de modo a tornar a atividade gerenciadora possível e eficaz (NOLASCO; TAVARES; BENDASSOLLI, 2006).

O princípio básico do gerenciamento de resíduos é chamado de responsabilidade objetiva, ou seja, o gerador do resíduo torna-se responsável pelo mesmo. A lei 6938, de 31 de agosto de 1981, mais conhecida como Política Nacional do Meio Ambiente, estabelece que a responsabilidade objetiva dispensa a prova de culpa no caso de um possível dano ao

ambiente, ou seja, para que um potencial poluidor seja penalizado, basta que se prove um nexo de causa e efeito entre a atividade desenvolvida por uma organização e um dano ambiental. Em resumo, um resíduo poluidor, ainda que esteja sendo emitido em concentrações que respeitem os limites estabelecidos pela legislação vigente, poderá causar um dano ambiental, e sujeitar o causador do dano ao pagamento de uma indenização, ou também um dano indireto e desde que seja provada sua relação com a dada instituição, a mesma será responsabilizada (MACHADO, 2002).

Na implantação de um programa de gerenciamento de resíduos deve-se obedecer a uma escala de prioridades (Figura 2) que estimule, a princípio, a prevenção de geração de resíduos, isto é, deve-se evitar sempre que possível a geração. Isso pode ser obtido pela modificação de um processo qualquer (ou método analítico), substituição de matérias-primas ou insumos (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005).

Quando não é possível prevenir a geração de resíduos, muitas vezes é possível minimizá-la. Na seqüência, deve-se estimular o reaproveitamento do resíduo inevitavelmente gerado, o que pode ocorrer por reciclagem, recuperação ou reutilização. Reciclar é refazer o ciclo por completo, voltar à origem, ou seja, é quando determinado material retorna como matéria prima ao seu processo produtivo. Recuperar é retirar do resíduo um componente energético de interesse, seja por questões ambientais, financeiras ou ambas concomitantemente. Já a reutilização ou reuso é quando um resíduo é utilizado, tal qual foi gerado, em um processo qualquer, dentro ou fora da unidade geradora (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005).

O tratamento é a penúltima prática a ser realizada, definido na escala de prioridades, podendo ser químico, físico, biológico ou térmico. O tratamento biológico é mais recomendado para grandes volumes de resíduos, principalmente orgânicos (o que não é o caso de resíduos de laboratórios) e o tratamento térmico (freqüentemente a incineração) é

considerado dispendioso, assim os métodos físicos e químicos são os mais promissores. (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005).

Por fim, deve-se dispor adequadamente os resíduos, o que pode ser realizado em aterros ou outros locais apropriados (TAVARES; BENDASSOLLI, 2005).

É interessante notar, entretanto, que essa hierarquia é, na maioria das vezes, observada no sentido inverso, o que geralmente inviabiliza a atividade gerenciadora.

Figura 2 – Escala de prioridades a ser seguida quando da implantação de um Programa de Gerenciamento de Resíduos. Fonte: TAVARES e BENDASSOLLI, 2005.

1.6.1 – Gestão e Gerenciamento de Resíduos em Instituições de Ensino e Pesquisa

O gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa no Brasil começou a ser amplamente discutido no final da década de 90, sendo de vital importância para as grandes instituições geradoras, incluindo as universidades (AFONSO et al., 2003).

A ausência de um órgão fiscalizador, a falta de visão e o descarte inadequado levaram muitas universidades a poluir o meio ambiente, promover o desperdício de material e arcar com mau gerenciamento dos produtos sintetizados ou manipulados (AFONSO et al., 2003).

Programas de Gestão e Gerenciamento de Resíduos (PGGR) vêm sendo implantados em várias instituições de ensino e pesquisa, em reconhecimento à necessidade de alterar o descaso para com o ambiente, associado à responsabilidade objetiva do gerador e à consciência de sustentabilidade em conformidade com a Agenda 21 (JARDIM, 1998).

Os principais centros de ensino e pesquisa na área de química em todo mundo vêm estudando alternativas para garantir a continuidade dos trabalhos sem que para isso haja a necessidade de degradar o meio ambiente, ou seja, existe já há algum tempo a preocupação com o desenvolvimento sustentável (NOLASCO; TAVARES; BENDASSOLLI, 2006).

As atividades inerentes aos Programas de Gestão e Gerenciamento de Resíduos Perigosos (PGGRP), que hoje são adotados em instituições brasileiras, estão baseados em exemplos desenvolvidos em universidades do exterior, as quais implantaram seus PGGRPs na década de 70. Ashbrooh & Reinhardt (1985) citam várias instituições que implantaram seus PGGRPs a partir desta década, como a Universidade da Califórnia, a Universidade de Winsconsin, a Universidade do Estado do Novo México, a Universidade de Illinois e a Universidade de Minnesota, onde foram enumerados aproximadamente 2000 produtos químicos utilizados em rotina, resultando em ampla variedade residual.

Nas instituições brasileiras de ensino e pesquisa, os resíduos químicos caracterizam-se por apresentarem um pequeno volume, quando comparado com os resíduos industriais, porém apresentam uma elevada diversidade, o que dificulta a padronização das formas de tratamento e disposição. (SASSIOTTO, 2005).

Ainda que esse volume seja pequeno, as universidades não podem, nem devem ignorar sua posição de geradoras de resíduos, já que exercem papel fundamental quando avaliam os impactos ambientais provocados por outras unidades geradoras de resíduos fora de seus limites físicos (ASHBROOK; REINHARDT, 1985). Dessa forma, o não tratamento de seus próprios resíduos mitigaria a credibilidade das universidades perante a sociedade e órgãos públicos competentes (JARDIM, 1998).

O maior benefício proporcionado por um programa de gerenciamento de resíduos nas instituições de ensino e pesquisa não está relacionado ao tratamento dos resíduos gerados por ela, mas sim no treinamento dos estudantes, capacitando-os a trabalhar dentro de normas apropriadas de gerenciamento de produtos químicos (ASHBROOK; REINHARDT, 1985).

1.7. Metodologia

1.7.1 – Processo de Reciclagem do Xileno

Baseado nos princípios de gestão e gerenciamento de resíduos químicos utilizou-se os processos de recuperação e reciclagem do xileno como descrito a seguir:

Figura 3 - Fluxograma contendo as etapas da reciclagem do xileno.

O processo se inicia com a utilização do xileno e conseqüente formação do resíduo, neste caso, em laboratórios de histologia e patologia. O resíduo é então acondicionado em bombonas apropriadas (poliuretano) devidamente rotuladas com a etiqueta do Diagrama de Hommel descrevendo os corretos graus de inflamabilidade, risco a saúde e reatividade. Na seqüência, o resíduo devidamente acondicionado é transportado até o local onde será tratado. Este deve ser descarregado adequadamente (utilizando corretamente Equipamentos Proteção Individual (EPI's) e armazenado no entreposto, onde deverá permanecer por no máximo 90 dias, aguardando o tratamento). O resíduo de xileno contaminado com álcool e parafina é então tratado por destilação fracionada, já que este método se mostra satisfatório para separação destes componentes. Após resfriamento, o xileno tratado ou recuperado é envasado em frascos de vidro âmbar. Para verificar a eficiência da destilação, o xileno recuperado é

analisado por diferentes técnicas, como espectrofotometria UV-Vis e refratometria. O frasco é então devidamente rotulado e o xileno recuperado pode voltar a ser utilizado.

1.7.2 - Destilação

Uma das áreas mais importantes para minimizar o desperdício de materiais envolve a recuperação de solventes por processos técnicos. Existem muitos procedimentos usados na indústria, na pesquisa, na universidade e em laboratórios hospitalares nos quais os solventes são usados na extração, análises e preparo de amostras e posteriormente descartados sem nenhuma tentativa de recuperação. Os solventes orgânicos são os componentes mais usados nestes procedimentos e devem ser recuperados ou disposto de maneira ambientalmente segura. A variedade de solventes utilizados é muito grande. Álcoois e hidrocarbonetos, tais como xileno e seus isômeros são rotineiramente usados em análises histológicas e patológicas. Em muitos casos ocorre a mistura de vários solventes, o que tornam mais difícil a sua recuperação (FORBES, 1970).

Na tentativa de evitar o desperdício e a má disposição destes solventes, vários pesquisadores, vêm tentando desenvolver, desde 1975, métodos mais eficazes para sua recuperação e reutilização. Em muitos casos, teve-se como resultado final, a recuperação de solventes com pureza suficiente para seu retorno ao processo gerador e em outros, a quantidade final a ser disposta foi reduzida, sendo estes solventes reutilizados em processos que exigem materiais com menor grau de pureza (REINHARDT; LEONARD; ASHBROOK, 2000).

O método mais utilizado e que apresenta melhores resultados para separação de solventes orgânicos é a destilação. A destilação tem como finalidade a separação de misturas

de líquidos voláteis ou soluções e se baseia no fato de que cada substância tem um ponto de ebulição característico. Em termos práticos, quando temos duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las bastando que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si (DESTILAÇÃO, 2008).

Assim sendo, pode-se definir a destilação como um processo físico de separação, baseado na diferença de temperaturas de ebulição entre compostos coexistentes numa mistura.

A destilação é um método de separação extensamente estudado (os primeiros estudos científicos e documentados surgiram antes da idade média e datam por volta do ano 800) sendo utilizada tanto nas artes que envolvem o tratamento e a transformação de materiais quanto por estudiosos que buscavam afirmar ou elaborar idéias sobre a composição da matéria (BELTRAN, 1996).

Existem dois tipos básicos de destilação, a destilação simples, também chamada de destilação diferencial, e a destilação fracionada.

1.7.3 – Destilação Simples ou Diferencial

Este tipo de destilação consiste em apenas uma etapa de vaporização e condensação e se dá através do aquecimento de um líquido até a formação do vapor do componente mais volátil. A vaporização se dá pelo rápido aumento da temperatura ou pela redução da pressão no balão de destilação, onde a mistura a ser purificada está inicialmente. O vapor gerado no balão de destilação é imediatamente resfriado no condensador. O líquido condensado, também chamado de destilado, é armazenado no balão coletor. O sistema de destilação simples é apresentado na figura 4, a seguir (REINHARDT; LEONARD; ASHBROOK, 2000).

Figura 4 - Sistema de destilação simples.

Os destilados obtidos na destilação simples não se apresentam totalmente puros, apenas mais concentrados do que na mistura original. Para obter graus de pureza cada vez maiores, podem-se realizar sucessivas destilações. Como este processo é demorado e trabalhoso, utiliza-se em seu lugar a destilação fracionada.

1.7.4 – Destilação Fracionada

Neste tipo de destilação a separação dos componentes é realizada por sucessivas vaporizações e condensações proporcionando um destilado com maior grau de pureza. Para

realizar as vaporizações sucessivamente de maneira mais rápida e eficiente utiliza-se como ferramenta principal uma coluna de fracionamento (figura 5), como por exemplo, a coluna de Vigreux.

A mistura a ser purificada é colocada no balão de destilação, promove-se o aquecimento, proporcionando a formação de vapor quente que sobe pela coluna e vai se resfriando ao longo desta e acaba por condensar-se. Com a condensação forma-se um líquido, que escorre pela coluna em direção à fonte de calor. Este ciclo de vaporização e condensação ocorre repetidas vezes ao longo de todo o comprimento da coluna (REINHARDT; LEONARD; ASHBROOK, 2000).

Os vários obstáculos instalados na coluna forçam o contato entre vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A função destes obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação. Isso nada mais é do que uma simulação de sucessivas destilações simples. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização e condensação e quanto maior a área de contato entre líquido e vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificado será o destilado.

Estes estágios de vaporização e condensação podem ser representados pelo equilíbrio líquido-vapor (prato teórico) e o número de equilíbrios sucessivos é representado por N . A eficiência da coluna é descrita em relação ao número de pratos teóricos e o seu comprimento. Quanto maior o número de pratos teóricos, maior será a eficiência da coluna (ZANATA; 2005).

Figura 5 - Sistema de destilação fracionada.

1.7.5 – Espectrofotometria de UV-Vis

Muitas moléculas orgânicas e grupos funcionais são transparentes a regiões do espectro eletromagnético que chamamos de ultravioleta (UV) e visível (VIS), que é a região compreendida entre 190nm a 800nm. Quando uma radiação contínua passa através de um material transparente, que esteja em uma cela de amostra de quartzo, uma parte da radiação pode ser absorvida. Se isso ocorre, a radiação residual, quando é passada através de um

prisma, produz um espectro com fendas chamado de espectro de absorção. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado). A radiação eletromagnética que é absorvida tem energia exatamente igual à diferença entre os estados excitado e fundamental. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro que se origina de uma transição eletrônica deveria corresponder a uma linha única e discreta. Isto não se confirma, já que à absorção eletrônica superpõem-se os subníveis rotacionais e vibracionais, originando, então, as bandas de absorção que possuem posição correspondente ao comprimento de onda cuja energia é igual à energia necessária para que ocorra a transição eletrônica (SILVERSTEIN; BONLER; MORRIL, 1994).

A intensidade de uma absorção pode ser expressa em transmitância (T), definida como $T = I / I_0$, onde I_0 é a intensidade da energia radiante que incide na amostra e I é a intensidade de radiação que emerge da amostra. Uma expressão mais convincente é obtida da Lei de Lambert-Beer que relaciona a transmitância com a espessura da cela de amostra e a concentração das espécies que absorvem:

$$A = \log_{10} (I / I_0) = k.c.b$$

Onde k é igual à constante característica do soluto, c é a concentração do soluto, b é o comprimento do caminho ótico através da amostra e A é a absorbância. Quando c é expresso em moles. L^{-1} e o comprimento do caminho ótico em centímetros, a expressão acima torna-se,

$$A = \epsilon . b.c$$

A intensidade de uma banda de absorção em um espectro no UV-VIS é usualmente expressa como absortividade molar no máximo de absorção, $\epsilon_{\text{máximo}}$ ou $\log_{10} (\epsilon_{\text{máximo}})$.

Quando não se conhece o material que absorve, pode-se exprimir a intensidade de absorção como,

$$\varepsilon_{1\text{cm}}^{1\%} = A / c.b$$

onde c é igual à concentração em g/100 mL e b é o caminho ótico através da amostra em cm (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

1.7.6 - Refratometria

O índice de refração é uma das propriedades mais importantes de uma substância e por isso existem vários princípios e métodos que podem ser utilizados na sua determinação. A escolha de um tipo de refratometria em particular depende da comparação entre as especificações do sistema e da exigência da análise (ISHIGURE, 1996; BARTOLI et al., 1999).

A refratometria é uma importante ferramenta na análise de líquidos, na medida da concentração e pureza de soluções. A medida do índice de refração é comumente utilizada no controle de qualidade em indústrias químicas, de bebidas, de processamento de alimentos, de cosméticos, de processamento de óleos minerais e vegetais, farmacêuticas, de celulose e papel, de polímeros, entre outras; podendo ser utilizadas na determinação do conteúdo de açúcar em soluções, do índice de refração de vidros óticos, da pureza, concentração e dispersão de soluções, da concentração de polímeros numa mistura binária, etc (SANTIAGO NETO; MENDONÇA; LESCHE, 2002).

A refratometria é a técnica de análise que mede o índice de refração através das dispersões de líquidos transparentes ou translúcidos e sólidos. A medida do ângulo de

refração baseia-se na mudança de direção (refração) que a luz monocromática sofre, quando passa de um meio para outro, o qual pode ser mais ou menos denso que o primeiro. Essa variação de refração acontece com a mudança do comprimento de onda da luz empregada, com a temperatura, com a pressão (no caso das medidas de índice dos gases), com a concentração (no caso de uma solução) e com a natureza química da amostra (BARTOLI et al., 1999).

O refratômetro é um instrumento simples que pode ser usado para medir concentrações de soluções aquosas, consumindo apenas umas poucas gotas da solução. Neste caso se obtém os ângulos de refração transformados em valores de índices de refração (n_D).

O índice de refração é uma propriedade física importante de sólidos, líquidos e gases. A medida deste índice pode ser usada para caracterizar, identificar, indicar o grau de pureza e para determinar a concentração de uma solução (BARTOLI et al., 1999).

1.7.7 – Cromatografia Gasosa

Diferentes técnicas cromatográficas são utilizadas na análise de compostos voláteis, em particular, a cromatografia gasosa (CG) é usada na separação da mistura em componentes individuais (SCHREIER, 1984; BRAITHWAITE; SMITH, 1996).

Esta técnica de separação baseia-se na distribuição dos componentes da amostra entre a fase estacionária (sólido ou líquido) e uma fase móvel (gás), sendo aplicada a gases e compostos volatilizáveis. O gás da fase móvel tem a finalidade de transportar as moléculas a serem separadas através da coluna, sendo por isso conhecido como gás de arraste ou gás carregador. (SCHREIER, 1984; BRAITHWAITE; SMITH, 1996).

Dependendo da natureza da fase estacionária, a cromatografia gasosa pode ser dividida em cromatografia gás-sólido (CGS) e cromatografia gás-líquido (CGL). Na CGS a fase estacionária é um sólido de grande área superficial, usualmente um adsorvente como carvão vegetal, sílica gel ou peneira molecular. A adsorção diferencial dos componentes da mistura a ser separada sobre a superfície sólida é a base para a separação cromatográfica na CGS, a qual é geralmente empregada na separação de gases como N_2 , O_2 , CO e outros. Na CGL a fase estacionária é uma película delgada líquida, a qual recobre um sólido inerte denominado suporte. Neste caso, a fase estacionária se encontra acondicionada dentro de uma coluna, por meio da qual o gás de arraste flui continuamente. As moléculas da amostra irão distribuir-se entre o gás de arraste e a fase líquida. As espécies mais solúveis na fase líquida permanecerão menos tempo na fase gasosa e, como consequência, irão deslocar-se mais lentamente pela coluna (BRAITHWAITE; SMITH, 1996).

Na cromatografia gasosa convencional, a qual utiliza colunas empacotadas, o processo cromatográfico é limitado pela difusão lenta das moléculas ao redor das partículas do suporte e dentro de seus poros. Atualmente a cromatografia utiliza coluna capilar que é um tubo longo, de dimensões capilares (geralmente de vidro, de metal ou de sílica fundida), onde a fase estacionária é um líquido espalhado na superfície interna da coluna, sendo esta aberta (não empacotada). Nesse tipo de coluna, o gás de arraste e as moléculas da amostra encontram um caminho aberto sem restrições ao longo da coluna. A difusão das moléculas dentro e fora da fase estacionária é muito maior do que no caso das colunas empacotadas, onde o suporte sólido funciona como um “obstáculo” à difusão da amostra e do gás de arraste. Como consequência, as colunas capilares apresentam melhor resolução (ou seja, uma melhor separação dos componentes da amostra) e normalmente um tempo de análise menor (GUIOCHON; GUILLEMIN, 1988).

O processo cromatográfico acontece ao ser introduzida a amostra na coluna através de um injetor, onde o gás de arraste flui e carrega a amostra. O componente da amostra cuja afinidade pela fase estacionária é maior, gasta mais tempo para ser eluído que aquele cuja interação é menor. Nesse processo de separação também é considerado o ponto de ebulição do componente, pois este é um fator determinante no tempo de eluição. Considerando que dois componentes de uma mistura tenham a mesma afinidade pela fase estacionária, aquele que tivesse maior ponto de ebulição gasta um tempo de eluição maior. (GUIOCHON; GUILLEMIN, 1988).

Um detector é conectado na saída da coluna, onde é constatada a eficiência da separação pelo cromatograma registrado. O detector é o principal responsável pela quantidade mínima de substância a ser detectada e a coluna pela quantidade máxima. A grande maioria dos cromatógrafos a gás em operação no mundo são equipados com um dos seguintes detectores: condutividade térmica, ionização de chama e captura de elétrons.

Assim, a cromatografia permite determinar qualitativa e quantitativamente, as frações individuais obtidas nos cromatogramas. Entretanto, se ocorrem mudanças na composição no curso da cromatografia devido à, principalmente, influências térmicas, os resultados podem incorrer em erros. Para evitar esse tipo de problema é necessário o ajuste das condições e parâmetros do método, de maneira que se obtenha a melhor resolução entre os picos e a melhor forma dos resultados (LANÇAS, 1993).

1.7.8 – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas é uma técnica usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas.

Na técnica de impacto de elétrons (I.E), um espectrômetro de massas bombardeia as moléculas na fase vapor com um feixe de elétrons de alta energia, usualmente de 70 eV. O evento mais simples que ocorre é a remoção de um elétron da molécula isolada, com formação de um íon molecular, um cátion radical ($M^{\bullet+}$). Os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico, e separados. O resultado é então registrado como um espectro de íons separados de acordo com a razão entre sua massa e sua carga elétrica, m/z (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Um espectro de massas é um gráfico que contém as massas dos fragmentos positivos, em suas concentrações relativas. O pico mais intenso do espectro é chamado de pico base, tem arbitrariamente a intensidade de 100%. As intensidades dos demais picos, incluindo o pico do íon molecular aparecem como frações do pico base (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

As principais aplicações da espectrometria de massas (EM) são (CORDEIRO, 1996):

- a) determinar a massa molecular, a qual permite deduzir a fórmula molecular;
- b) identificação dos compostos eluídos por um sistema cromatográfico;
- c) detecção de compostos conhecidos em baixos níveis de concentração;
- d) ajuda na determinação estrutural, pela análise do pico base (100%) e do íon molecular (M^+).

Um sistema muito utilizado para análise de amostra é o uso de um espectrômetro de massas, que funciona como detector, acoplado a um cromatógrafo a gás. Nesta técnica conhecida como CG/EM, o gás de arraste emergente do cromatógrafo é transferido através de uma válvula dentro de um tubo, onde ele passa por uma fenda molecular. Uma parte do fluxo de gás é então transferida para dentro da câmara de ionização do espectrômetro de massas. Cada pico eluído da coluna cromatográfica é bombardeado com uma fonte ionizante, conseguindo fragmentar o composto em uma grande diversidade de íons, que são separados e

registrados de acordo com suas razões m/z . (McNAIR, 1997; COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997; LANÇAS, 1993).

No sistema (CG/EM) é necessário o uso de uma rápida varredura pelo espectrômetro de massas. O instrumento deve determinar o espectro de massas de cada componente na mistura, separado pela coluna cromatográfica, antes mesmo do próximo componente entrar na câmara de ionização, de maneira que uma substância não seja contaminada pela próxima fração antes que seu espectro tenha sido obtido (VILEGAS, 1997).

Com sistema CG/EM é possível também analisar uma mistura e conduzir uma busca em uma biblioteca de dados existentes no sistema, podendo desta maneira procurar cada componente da mistura por tentativa e comparações (VILEGAS, 1997).

Existem no mercado várias empresas que oferecem o conjunto cromatográfico de gás-espectrometria de massas (CG/EM), acoplado através de uma interface que aumenta a concentração da amostra no gás de arraste, aproveitando a maior difusibilidade do gás. A velocidade de varredura é grande o suficiente para permitir a obtenção de diversos espectros de massas, por pico eluído no cromatógrafo (GUIOCHON; GUILLEMIN, 1988). A conexão direta de colunas capilares de cromatografia gasosa ao espectrômetro de massas sem a interface de enriquecimento permite várias varreduras de massas rápidas em pontos diferentes de um pico cromatográfico, de modo a testar sua homogeneidade. Desse modo, é possível resolver picos cromatográficos parcialmente superpostos. Assim, a espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa fornece as fragmentações dos componentes individuais separados (ADAMS, 1995).

2 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste em apresentar os resultados de todo o processo da recuperação e reciclagem do xileno proveniente de laboratórios de histologia e patologia, avaliando a viabilidade deste tratamento, tanto nos aspectos ambientais quanto econômicos.

Além disso, tem o intuito de fundamentar conhecimentos relacionados a programas de gestão e gerenciamento de resíduos químicos.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Destilação

Neste trabalho o resíduo de xileno utilizado foi gerado nos laboratórios de patologia e citologia do Hospital Universitário de São Paulo e sua recuperação e reciclagem foram realizadas através do processo de destilação fracionada no Laboratório de Resíduos Químicos da Universidade de São Paulo, campus São Carlos. Foi utilizado um sistema de destilação contendo uma manta de aquecimento, um balão volumétrico de duas bocas de 10L, uma coluna vigreux, um balão coletor, um condensador acoplado a um sistema de refrigeração e recirculação de água e dois termômetros localizados na parte superior do balão e da coluna (Figura 6).

Figura 6 - Foto do sistema de destilação fracionada implantado no Laboratório de Resíduos Químicos - Campus São Carlos.

Em cada destilação foram utilizados aproximadamente 8L de resíduo de xileno, o qual foi introduzido no balão com o auxílio de um funil de vidro. O aquecimento do sistema foi feito pela manta e foram coletadas frações de álcool, água e xileno em diferentes temperaturas de acordo com o fluxograma a seguir: (Figura 7)

Figura 7 - Fluxograma do processo de destilação do xileno.

As frações coletadas durante a destilação foram analisadas por espectrofotometria de UV-Vis, refratometria, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

3.2 – Espectrofotometria de UV-Vis

Neste trabalho foram utilizadas para análise em Espectrofotometria de Uv-Vis as frações de xileno coletadas na destilação fracionada. Para obtenção de parâmetros para comparação dos resultados foram analisadas também amostras do resíduo de xileno não tratado e de xileno padrão. O xileno padrão utilizado para todas as análises foi produzido pela Synth e apresenta grau de pureza P.A.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Jasco modelo V-630, onde as amostras, após resfriamento, foram inseridas com auxílio de uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e a absorção foi medida em comprimentos de onda entre 190 e 600nm.

3.3 – Refratometria

As mesmas frações de xileno utilizadas na espectrofotometria de UV-Vis foram analisadas por refratometria, ou seja, foram analisadas as frações de xileno recuperado e as amostras do xileno padrão e o resíduo de xileno não tratado. A medida do índice de refração foi feita com as amostras coletadas na destilação fracionada, após resfriamento, utilizando-se um refratômetro digital de bancada da marca Atago, modelo Rx – 5000 α , dotado de um sistema refrigeração, capaz de estabilizar a temperatura a 20°C. Após a estabilização da temperatura a amostra foi inserida no refratômetro e os dados coletados foram comparados com dados teóricos para verificar a eficiência do processo de destilação.

3.4 – Cromatografia Gasosa

Neste trabalho as amostras analisadas por cromatografia gasosa foram as frações coletadas de xileno recuperado e álcool + xileno, além das amostras de xileno padrão e resíduo de xileno não tratado. O cromatógrafo utilizado foi da marca Shimadzu modelo GC – 2010 com detector de ionização de chama DIC ou FID – (Flame Ionization Detector), acoplado a um injetor automático da Shimadzu modelo AOC – 20i. A coluna utilizada foi a RTX – 5MS (coluna capilar de sílica fundida de 30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme). O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio, com um fluxo de 1mL/min. O programa de temperatura utilizado foi uma rampa de aquecimento com temperatura inicial de 40°C por 2 minutos seguida de elevação de 5°C/min até atingir a temperatura de 120°C. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 18 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 280°C. As amostras foram injetadas no modo “split” na proporção de 50:1 tendo sido inserido 1mL de amostra no frasco tipo vial.

3.5 – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

Nas determinações via cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa foram avaliadas as mesmas frações utilizadas para a cromatografia gasosa (xileno recuperado e álcool + xileno e xileno padrão e resíduo de xileno não tratado). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa da marca Shimadzu modelo GC – QP2010 Plus acoplado a um injetor automático da Shimadzu modelo AOC – 5000. A coluna utilizada foi a RTX – 1 MS (coluna capilar de sílica fundida de 30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme). O gás de arraste utilizado foi o

hélio, com um fluxo de 1mL/min, modo de análise SCAN (varredura de espectros). O programa de temperatura utilizado foi uma rampa de aquecimento com temperatura inicial de 40°C por 1 minuto seguida de elevação de 5°C/min até atingir a temperatura de 60°C e elevação de 10°C/min até atingir a temperatura de 120°C na qual permaneceu por 5 minutos. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 16 minutos. A temperatura do injetor foi de 290°C, a temperatura da fonte de íons foi de 250°C e a temperatura da interface foi de 300°C. Foi utilizado um detector de impacto de elétrons e o modo de análise foi por headspace.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como dito anteriormente, as frações coletadas durante a destilação foram analisadas por espectrofotometria de uv-vis, refratometria, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

4.1 – Espectrofotometria de UV-Vis

Foram analisadas por espectrofotometria de UV-Vis as frações de xileno coletadas na destilação fracionada, amostras do resíduo de xileno não tratado e de xileno padrão, a fim de comparar suas absorções e avaliar a pureza do xileno recuperado para certificação de que este possa ser reutilizado.

Utilizando esta técnica foi observado que o xileno apresenta um pico de absorção intenso em 290 nm, que pode ser atribuído a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994). Os espectros de absorção do resíduo de xileno, do xileno padrão e do xileno recuperado são apresentados a seguir nas figuras 8, 9 e 10 respectivamente.

Figura 8 - Espectros de absorção no ultravioleta do resíduo de xileno não tratado na região de 190 a 600nm.

Figura 9 - Espectros de absorção no ultravioleta do xileno padrão na região de 190 a 600nm.

Figura 10 - Espectros de absorção no ultravioleta do xileno recuperado na região de 190 a 600nm.

Figura 11 - Sobreposição dos espectros de absorção do xileno recuperado (—), do resíduo de xileno (—) e do xileno padrão (—).

Observa-se, pela sobreposição dos espectros (figura 11), que o resíduo recuperado apresenta absorção bem próxima ao xileno padrão, observando-se um ligeiro deslocamento da absorção para a direita, o qual pode ser atribuído à presença de traços de álcool e parafina na amostra de xileno recuperado.

Devido ao deslocamento observado nos espectros de absorção não é possível evidenciar a eficiência do tratamento de recuperação promovido através da destilação fracionada, para tanto serão realizadas análises por cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

4.2 – Refratometria

Outra técnica utilizada neste trabalho foi a refratometria. Nesta técnica se utiliza os índices de refração teóricos dos isômeros de xileno (orto, meta, para) à 20°C como parâmetro na comparação com os valores obtidos experimentalmente, para verificação da pureza do xileno recuperado. Os valores teóricos de índice de refração para os três isômeros de xileno são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Índices de refração dos isômeros de xileno.

<i>Índices de refração dos isômeros de xileno à 20°C</i>			
	orto-xileno	meta-xileno	para-xileno
Índice de refração (η_D)	1,5054	1,4972	1,4958

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th

Foram obtidos experimentalmente os índices de refração do xileno padrão, do resíduo de xileno e do xileno recuperado (tabela 3)

Tabela 3 - Índices de refração das amostras de xileno.

<i>Índices de refração do xileno padrão, do resíduo de xileno e do xileno recuperado à 20°C</i>			
	Xileno padrão	Resíduo de xileno	Xileno recuperado
Índice de refração (η_D)	1,4932	1,4856	1,4942

Pelos valores de índices de refração obtidos para as amostras de xileno analisadas observa-se que em todos os casos ocorre uma mistura dos três isômeros de xileno sendo que, os valores do índice de refração do xileno padrão e do xileno recuperado aproximam-se mais dos valores do isômero para; e que no caso do resíduo de xileno não tratado deve haver uma quantidade significativa de álcool na amostra o que proporciona uma variação no índice de refração obtido.

Neste caso pode-se observar que o valor do índice de refração do xileno recuperado aproxima-se significativamente do valor do xileno padrão o que indica um alto grau de pureza do xileno recuperado, permitindo assim, que este seja reutilizado.

4.3 - Cromatografia Gasosa

As análises cromatográficas foram realizadas na tentativa de elucidar os compostos presentes nas amostras de xileno recuperado e resíduo de xileno e analisar qualitativamente os isômeros de xileno presentes.

Foram analisadas por cromatografia gasosa as amostras do xileno padrão, do álcool padrão, do resíduo de xileno não tratado e do xileno recuperado. Seus respectivos cromatogramas são apresentados a seguir.

Figura 12 - Cromatograma registrado para o xileno padrão.

Como se observa na figura 12, o padrão de xileno, quando analisado por cromatografia gasosa, apresenta dois picos característicos referentes aos seus três isômeros (orto, meta, para) e um pico referente ao etilbenzeno, sendo o pico que apresenta tempo de retenção de 8,671min referente ao etilbenzeno, o pico que apresenta o tempo de retenção de 8,926min

referente aos isômeros *meta* e *para*, e o que apresenta tempo de retenção de 9,505min referente ao isômero *orto*.

Para observar a presença do álcool no resíduo de xileno e no xileno recuperado, um padrão de álcool foi também analisado por cromatografia gasosa e seu cromatograma é apresentado na figura 13.

Figura 13 - Cromatograma registrado para o álcool padrão.

Pelo cromatograma do álcool padrão se observa a presença de quatro picos nos tempos de retenção de 2,089 min; 2,292; 2,385 e 7,623 sendo que o pico mais intenso é o que se apresenta no tempo de retenção de 2,292.

Figura 14 - Cromatograma registrado para o resíduo de xileno não tratado.

Pelo cromatograma do resíduo de xileno não tratado se observa a presença dos dois picos característicos de xileno e um de etilbenzeno, sendo o pico que aparece no tempo de retenção de 8,620min referente ao etilbenzeno, o pico em 8,916min referente aos isômeros *meta* e *para* e o que aparece no tempo de retenção de 9,459min referente ao isômero *orto*. Além disso, se observa um pico referente ao álcool no tempo de retenção de 2,201.

Neste caso os picos de xileno apresentam-se levemente deslocados devido à presença das impurezas.

Figura 15 - Cromatograma registrado para o xileno recuperado.

Pelo cromatograma do xileno recuperado se observam os dois picos característicos do xileno e o pico de etilbenzeno (8,691min – etilbenzeno; 8,955min – *meta* e *para* xileno e 9,456min – *orto* xileno) e um pico referente a traços de álcool no tempo de retenção de 2,208.

Avaliando a pureza do xileno recuperado com relação ao resíduo de xileno tem-se que a recuperação se deu com grau de pureza maior que 99%.

Pode-se verificar, portanto, que a destilação fracionada proporcionou a recuperação do xileno com alto grau de pureza, evidenciando mais uma vez a eficiência deste processo.

4.4 – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

Foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas as amostras do xileno padrão, do resíduo de xileno não tratado e do xileno recuperado e seus respectivos cromatogramas são apresentados nas figuras 16, 17 e 18.

Figura 16 - Cromatograma de massas registrado para o xileno padrão.

Observando o cromatograma registrado para o padrão de xileno pode-se verificar a existência de cinco picos, sendo que estes se apresentam nos tempos de retenção de 5,242min; 6,859min; 7,228min; 7,417min e 7,606min.

No caso de compostos conhecidos, uma busca computadorizada compara o espectro de massas do composto em questão com uma biblioteca de espectros de massas, assim, de acordo com a análise feita na biblioteca de espectros do equipamento em questão, pode-se observar que o primeiro pico é referente ao composto tolueno, o segundo é referente ao composto etilciclohexano, o terceiro é referente ao etilbenzeno e o quarto e quinto picos são referentes aos isômeros de xileno, sendo o quarto pico referente ao isômero *orto* e o quinto referente ao isômero *para*.

Figura 17 - Cromatograma de massas registrado para o resíduo de xileno não tratado.

Os cromatogramas registrados tanto para o resíduo de xileno não tratado quanto para o xileno recuperado apresentam os mesmos picos observados para o xileno padrão. (resíduo de xileno não tratado: 5,232min – tolueno; 6,844 – etilciclohexano; 7,220 – etilbenzeno; 7,408 – *orto* xileno; 7,592 – *para* xileno / xileno recuperado: 5,239 - tolueno; 6,859 – etilciclohexano; 7,227 – etilbenzeno; 7, 417 – *orto* xileno; 7,600 – *para* xileno.) Porém, nota-se que no cromatograma do resíduo de xileno não tratado existem três picos sobrepostos na região entre 6,700 e 6,900min, sendo o pico de etilciclohexano o que aparece em 6,844min. Não foi possível, neste caso, identificar a quais compostos estes picos são relativos, assim, estes foram considerados como impurezas presentes no resíduo.

Entretanto, observa-se pelo cromatograma do xileno recuperado que estes compostos não estão presentes após a destilação fracionada, mostrando que este método foi eficaz na retirada dessas impurezas.

Figura 18 - Cromatograma de massas registrado para o xileno recuperado.

Os espectros de fragmentação foram obtidos para todos os picos observados nos cromatogramas. Comparando os espectros de fragmentação obtidos com dados teóricos (íons típicos e intensidade de sinais) (PFLEGER; MAURER; WEBER,1992) para todos os compostos acima citados pode-se avaliar quais compostos correspondem ao fragmentograma obtido e propor um mecanismo de fragmentação para o xileno.

Os fragmentogramas registrados para o xileno padrão são apresentados a seguir:

Figura 19 - Fragmentograma registrado para o primeiro pico do xileno padrão.

Figura 20 - Fragmentograma registrado para o segundo pico do xileno padrão.

Figura 21 - Fragmentograma registrado para o terceiro pico do xileno padrão.

Figura 22 - Fragmentograma registrado para o quarto pico do xileno padrão.

Figura 23 - Fragmentograma registrado para o quinto pico do xileno padrão.

Comparando os espectros de fragmentação obtidos com os dados da literatura (PFLEGER; MAURER; WEBER,1992) pode-se confirmar que os sinais observados nos cromatogramas são referentes ao tolueno, etilciclohexano, etilbenzeno, *orto* xileno e *para* xileno respectivamente.

Os espectros de massas registrados para o resíduo de xileno não tratado são apresentados a seguir:

Figura 24 - Fragmentograma registrado para o primeiro pico do resíduo de xileno.

Figura 25 - Fragmentograma registrado para o segundo do resíduo de xileno.

Figura 26 - Fragmentograma registrado para o terceiro pico do resíduo de xileno.

Figura 27 - Fragmentograma registrado para o quarto pico do resíduo de xileno.

Figura 28 - Fragmentograma registrado para o quinto pico do resíduo de xileno.

Os fragmentogramas do resíduo de xileno e do xileno recuperado apresentaram os mesmos sinais observados no fragmentograma do xileno padrão, entretanto, observa-se uma alteração para o resíduo de xileno não tratado. Como a fragmentação foi feita considerando-se os cinco primeiros picos, foram observados, na amostra de resíduo de xileno não tratado, dois picos referentes às impurezas.

Os espectros de massa registrados para o xileno recuperado são apresentados a seguir:

Figura 29 - Fragmentograma registrado para o primeiro pico do xileno recuperado.

Figura 30 - Fragmentograma registrado para o segundo pico do xileno recuperado.

Figura 31 - Fragmentograma registrado para o terceiro pico do xileno recuperado.

Figura 32 - Fragmentograma registrado para o quarto pico do xileno recuperado.

Figura 33 - Fragmentograma registrado para o quinto pico do xileno recuperado.

A coincidência dos espectros de massas é uma evidência convincente da identificação que é muitas vezes aceita em procedimentos legais (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994). Comparando os espectros obtidos para o xileno padrão e para o xileno recuperado, observa-se a total coincidência dos espectros, mostrando que a destilação fracionada se apresenta como um método satisfatório de recuperação do xileno.

Observando os resultados obtidos por espectrometria de massas é possível propor um mecanismo de fragmentação para o xileno. Deve-se considerar, para tanto, os compostos presentes nos cromatogramas, na tentativa de elucidar tal mecanismo.

As figuras 34 a 38 apresentam propostas para o mecanismo de fragmentação do xileno, considerou-se, no entanto, o *para*-xileno como base para o desenvolvimento destes mecanismos, como proposto por Mormann e Kuck (2002).

A interconversão dos isômeros ocorre naturalmente, e o mecanismo de fragmentação do xileno ocorre com a formação de: tolueno, etilciclohexano e etilbenzeno, como descrito a seguir:

Figura 34 - Interconversão entre os isômeros de xileno.

Figura 35 - Proposta de Fragmentação: Formação do tolueno através do íon tropílio.

Figura 36 - Proposta de Fragmentação: Formação do tolueno através da protonação do substituinte metila.

Figura 37 – Proposta de Fragmentação: Formação do etilbenzeno através do metil-ciclo-heptatrieno.

Figura 38 – Proposta de Fragmentação: Formação do etilciclohexano através do metil-ciclo-heptatrieno.

5 – Considerações Finais

Diante da grande diversidade de solventes orgânicos usados em indústrias, universidades, hospitais e laboratórios é preciso sempre propor alternativas tecnológicas limpas para sua recuperação e reciclagem.

Para tanto, foi utilizada neste trabalho a tecnologia de destilação fracionada visando à recuperação e reciclagem de resíduos de xileno obtidos em laboratórios de patologia e histologia.

Foram realizadas análises de espectrofotometria de UV-Vis, refratometria, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, nas quais se observa que o resíduo de xileno tratado foi recuperado de maneira eficaz, podendo ser reutilizado no processo gerador (reciclagem) ou em outros processos.

Analisando os resultados de cromatografia gasosa se observa a presença de álcool em quantidade significativa no resíduo de xileno não tratado, o que evidencia a eficácia do processo de recuperação, já que no resíduo tratado este contaminante não é observado.

Na cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas se observa uma coincidência dos espectros de massas (fragmentogramas) entre o xileno recuperado o xileno padrão, o que é uma evidência convincente na identificação do composto analisado.

Avaliando os aspectos econômicos envolvidos na recuperação de xileno observa-se que, quando dispendo de um espaço físico adequado e determinado para o tratamento de resíduos químicos, o valor gasto na compra de 334 L de xileno (considerando o valor médio do litro R\$ 60,00), equivale à estimativa dos gastos (cerca de R\$ 20.000,00), para implantar um sistema de exaustão e dois sistemas de destilação, indispensáveis para o tratamento de xileno (ALBERGUINI; SILVA; REZENDE, 2005).

Portanto, verifica-se que a recuperação e a reciclagem de xileno proporcionam grandes

benefícios ao ambiente, tanto pela diminuição do volume de resíduo a ser descartado quanto pela economia na aquisição de novos produtos.

6 – REFERÊNCIAS

- AFONSO, J.C.; FREIDINGER, N.; NORONHA, L.A.; FELIPE, R.P. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 602-611, 2003.
- AHMAD, B.S.; BARTON, P.I. Solvent recovery targeting. *AIChE Journal*. Hoboken, v. 45, p.335-349, 1999.
- ALBERGUINI, L.B.A.; SILVA, L.C., REZENDE, M.O.O. *Tratamento de resíduos químicos: guia prático para a solução dos resíduos químicos*. São Carlos, 2005,102p.
- ALI, S.A. Dermatoses ocupacionais. In: MENDES, R. *Medicina do trabalho – doenças profissionais*. São Paulo: Sarvier, 1980. p. 261-318.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Great Britain, 2000. 133p.
- ASHBROOK, P.C.; REINHARDT, P.A. Hazardous waste in academic. *Environmental Science & Technology*, v.19, n.2, p.1150-1155, 1985.
- ATKINS, P.; JONES, L. *Princípio de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Trad. Ignez Caracelli, et al. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- BAIRD, C. *Química ambiental*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.
- BANCROFT, J.D., STEVENS, A. AND TURNER, D.R. *Theory and practice of histological techniques*. (Bancroft, J.D., Stevens, A. and Turner, D.R. eds.). Churchill Livingstone. Edinburgh, London, Melbourne and New York, 1990. 726 p.
- BARTOLI, J.R.; COSTA, R.A.; VERDONCK, P.; MANSANO, R.D.; CARRENO, M.N. Filmes ópticos poliméricos fluorados com índice de refração gradual. *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, p.148-155, 1999.
- BEASLEY, M. Xylene. National toxicology group university of Otago Medical School, New Zealand, 1992. Disponível em :<<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/xylene.htm>>. Acesso em : 27 fev. 2008.
- BELTRAN, M.H.R., Destilação: a arte de “Extraír virtudes”. *Química Nova na escola*, São Paulo, v. 4, p. 24-27, 1996.
- BINIECKA, M.; CAMPANA, P.; IANNILLI, I. The technological and economic management of the environmental variable in the pharmaceutical-chemical industry. *Microchem. J.*, Amsterdam, v. 79, p. 325-329, 2005.
- BRAITHWAITE, A.; SMITH, F. J. *Chromatographic methods*, New York: Blackie Academic & Professional, 1996. 559 p.
- BUTLER, J.; HOOPER, P. Dilemmas in optimizing the environmental benefit from recycling: A case study of glass container waste management in the UK. *Res. Cons.& Recycling*, New Jersey, v. 45, p. 331-55, 2005.

CARDOSO, J; OLIVEIRA, J. E. Destilação. Araraquara: Instituto de Química de Araraquara, 2003. Disponível em :
<http://labjeduardo.iq.unesp.br/orgexp1/destila_fracionada.htm>. Acesso em: 22 fev. 2008.

CORDEIRO, P.J.M. *Detecção e caracterização dos constituintes químicos (xantinas, alcalóides e terpenóides) em extratos aquosos de “espíndheira santa” por técnicas cromatográficas acopladas a métodos espectrométricos (HPLC – DAD e HRGC – MS)*. 1996. 135f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

COSTA, C.A.; CHAVES, P.R. Manual de Técnica Histológica, *Guia de Trabalhos práticos*. Livraria Portuguesa, Lisboa, 1943.

CROUTE, F.; POINSOT, J.; GAUBIN, Y.; BEAU, B.; SIMON, V.; MURAT, J.C. Volatile organic compounds cytotoxicity and proteins in cultured cells. *Biochimica et Biophysica Acta*, v.1591, p. 147-155, 2002.

DIJKEMA, G.P.J.; REUTER, M.A.; VERHOEF, E.V. A new paradigm for waste management. *Waste Management*. Amsterdam, v. 20, p.633-638, 2000.

DRURY, R.A.B.; WALLINGTON, E.A. Carleton's Histological Technique. *Oxford University Press*, Oxford, New York, Toronto, 1980.

EIGHMY, T.T.; KOSSON, D.S. U.S.A. National overview on waste management, *Waste Management*. Amsterdam, v.16, p.361-366, 1996.

ENVIRONMENTAL Health Unit; Organic Solvents; Public Health Guidance Note, March 2002. Disponível em :<<http://www.health.qld.gov.au/phs/ehu/>> - Acesso em: 26/02/08.

FEHR, M.; CASTRO, M.S.M.V.; CALÇADO, M.R. A practical solution to the problem of household waste management in Brazil. *Res. Cons. Recycling*. New Jersey, v. 30, p.245-257, 2000.

FORBES, R.J. A short history of the art of distillation. Reimpresso, 1ª ed., 1948. Leiden: E.J. Brill, 1970. p.15.

GUIOCHON, G.; GUILLEMIN, C.L. *Quantitative gas chromatography for laboratory analyses and on-line process control*., New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1988. p. 653-655.

HUNT, J. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd Edition, W. H. Freeman and Company, 1996, in Chapter 3, *Petroleum and its Products*. Disponível em :
<www.chemexpo.com/news/PROFILE980515.cfm>. Acesso em: 28 fev. 2008.

IRWIN, R.J; VANMOUWERICK, M.; STEVENS, L.; SEESE, M.D.; BASHAM, W. Environmental Contaminants Encyclopedia. *National Park Service, Water Resources Division*, Fort Collins, Colorado: 1997.

- ISHIGURE, T. Optimum refractive-index profile of the graded-index polymer optical fiber, toward gigabit data links. *Optics*, v. 35, n.12, p.2048-2053, 1996.
- JARDIM, W.F. Cartilha para a implementação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos (PGRQ), 2001. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/serv.html>>. Acesso em: 06 dez. 2007.
- JARDIM, W.F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Química. Nova*, São Paulo, v. 21, p.671-673, 1998.
- JOHN, V.M.; ZORDAN, S.E. Research & development methodology for recycling residues as building materials – a proposal. *Waste Management*. Amsterdam, v. 21, p. 213-219, 2001.
- JUNQUEIRA, L.C.; CARNEIRO, J. *Histologia básica*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004. 540p.
- KAKABASE, G.; *Solvent Problems in Industry*. Londres: Elsevier, 1984. 253p.
- LANÇAS, F.M. *Cromatografia gasosa*. São Carlos: Suprema gráfica e editora, 1993. 254p.
- LENARDÃO, E. J.;FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C.C.-“Green chemistry”os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química. Nova*, v. 26, n. 1, p.123-129, 2003.
- LINNINGER, A. A.;CHAKRABORTY, A; COLBERG, R.D. Planning of waste reduction strategies under uncertainty. *Comp. Chem. Eng.*, Amsterdam, v.24, p.1043-1048, 2000.
- MACHADO, P.A.L. *Direito ambiental brasileiro*, Malheiros: São Paulo, 2002. 1048p.
- MC NAIR, H.M. *Basic gas chromatography*. New York: John Wiley, 1997. 200 p.
- MONTESANO, R; HALL, J. Environmental causes of human cancers. *Europ. J. Cancer* , Amsterdam, v. 37, p.567-587, 2001.
- MORMANN, M.; KUCK, D. Loss of methane and ethene from long-lived gaseous xylum ions (protonated xylene) after “composite” scrambling. *International Journal of Mass Spectrometry*, v 219, p. 497-514, 2002.
- MOZETO, A.A.; JARDIM, J.R.; GUIMARÃES, J.R. *Curso de qualidade de águas interiores*. Departamento de química de Ribeirão Preto. 1988.
- NATIONAL Research Council [NRC]. Committee on hazardous substance in the laboratory. *Prudent practices in laboratory: handling and disposal of chemical*. Washington (DC):National Academy Press, 1995. 448p.
- NOLASCO, F.R.; TAVARES, G.A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de programas de gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais em universidades: análise crítica e recomendações. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 118-124, 2006.
- OLIVEIRA, V.M.; PUERTAS, E.B.; ALVES, M.T.S.; YAMASHITA, H.K. Estudo comparativo dos mecanorreceptores dos discos intervertebrais normais e degenerados da

coluna lombar de humanos pela radiografia, ressonância magnética e estudo anatomopatológico. *Acta Ortopédica Brasileira*, v.15, n.1, p. 35-39, 2007.

PFLEGER, K.; MAURER, H.H.; WEBER, A. *Mass spectral and GC data of drugs, poisons, pesticides, pollutants, and their metabolites*. Weinheim; New York : VCH, 1992. v.2.

PHILLIPS, P.S.; READ, A.D.; GREEN, A.E.; BATES, M.P. UK waste minimization clubs: a contribution to sustainable waste management. *Res. Cons. Recycling, New York*, v.27, p.217-247, 1999.

PRADO, A.G.S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química. Nova*, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

REINHARDT, P.A.; LEONARD, K.L.; ASHBROOK, P.C. *Pollution prevention and waste minimization in laboratories*. Florida: CRC Press, Inc, 2000, 465p.

SANSEVERINO, A. M.; *Química. Nova*. São Paulo: SBQ, v.23, n.1, **2000**. 143p.

SANTIAGO NETO, R. B. ; MENDONÇA, J. P. R. F. ; LESCHE, B. Precision measurement of refractive index of liquids. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 25., 2002, Caxambu. XXV ENFMC, 2002. v. único. p. 352-352.

SANTIAGO NETO, R.; MENDONÇA, P.R.F.; LESCHE, B. Precision measurements of refractive index of liquids. Dep. de física ICE – UFJF .p.172-175, 2002.

SASSIOTTO, M.L.P. Manejo de Resíduos de Laboratórios Químicos em Universidades – Estudo de Caso do Departamento de Química da UFSCar. 2005. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2005.

SCHREIER, P. *Analysis of volatiles methods and applications*. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1984. 469p.

SILVA, F. M.; JONES JR. J.; Reações orgânicas em meio aquoso. *Química Nova*, v. 24, n. 5, p. 646-657, 2001.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de janeiro: LTC, 2000. 460 p

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre: Bookman - SBQ, 2002. 836p.

SORENSEN, B.H.; NIELSEN, S.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H.C.H.; JORGENSEN, S.E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere*, Amsterdam v.36, p.357-393, 1998.

TAVARES, G.A.; BENDASSOLLI, J.A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA / USP, *Química nova*, v.28, n.4, p.732-738, 2005.

ZANATA, D. R. P. *Desenvolvimento de sensor virtual empregando redes neurais para medição da composição em uma coluna de destilação*. 2005. 245 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Sistemas) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.