

**Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e
águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP**

GLAUCO ARNOLD TAVARES

Químico Industrial

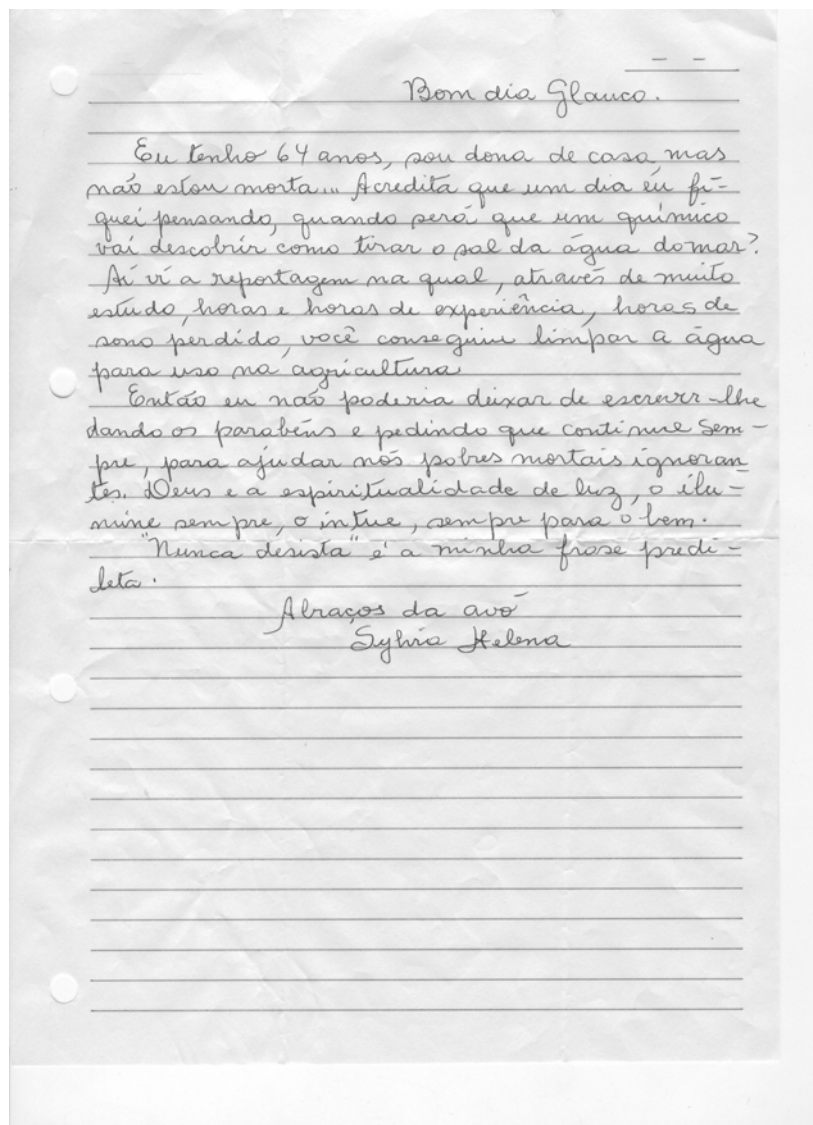
Orientador: Prof. Dr. **JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI**

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na
Agricultura, Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área de Concentração: Energia Nuclear na
Agricultura.

PIRACICABA

Estado de São Paulo – Brasil

Maio - 2004



A carta acima chegou às minhas mãos justamente no instante em que eu vasculhava em minha memória, bem como em minhas anotações, alguma frase de efeito que refletisse a importância da ciência e da pesquisa. O que motivou a redação dessa carta foi uma reportagem apresentada no programa Diário Paulista, da Rede Cultura de Televisão. Nota-se que essa Sra., que eu não conheço e que reside em Sertãozinho – SP, não compreendeu bem o conteúdo da reportagem, que falava sobre os benefícios da substituição da destilação de água para uso em laboratórios pela desionização em sistema de troca iônica. Mas o mais importante ela compreendeu: a essência da pesquisa e do nosso papel na sociedade. Por isso, eu dedico esse trabalho à vovó Sylvia Helena P. Gallo, e a todos os avós desse País, com a promessa de NUNCA DESISTIR...

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Albertino Bendassolli, não apenas pela orientação e amizade, mas por tudo aquilo que ele tem feito para que o CENA se torne um exemplo de instituição de pesquisa preocupada com a questão da geração de resíduos.

Aos colegas do Laboratório de Isótopos Estáveis, que direta ou indiretamente participaram do desenvolvimento desse trabalho, e em especial: Gleison de Souza, Felipe R. Nolasco, Carlos R. Santana Filho, Juliana G. Giovannini, Raquel de F. Ignoto, José A. Bonassi, Alexsandra L. R. M. Rossete, Hugo H. Batagello e Bento M. de Moraes Neto.

Aos meus amigos de tantas horas André C. Vitti, Milton J. Bortolletto Júnior, Gleuber M. Teixeira e Cecília C. Vidella.

A todos os funcionários que participam da implantação do Programa de Gerenciamento de Resíduos, atuando como agentes multiplicadores de informação.

Aos funcionários dos setores da Biblioteca, Secretaria de Pós-Graduação, Manutenção Geral e Laboratório de Informática do CENA/USP, pela excelência nos serviços prestados, e em especial, aos senhores(as) Gabriel K. Mendes, João G. Broncalion, Marília R. G. Henyei, Neuda F. de Oliveira e Osmir Pereira.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ferreira pela amizade, por tudo que ele fez por mim nessa Instituição e também pela revisão do summary.

Aos meus pais José R. Tavares e Carmem S. A. Tavares, minha irmã Alessandra A. Tavares e minha namorada Claudinéia R. de Oliveira por tudo que representam na minha vida.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura pela oportunidade de desenvolver meus estudos e crescer profissionalmente.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pelo suporte financeiro e à Coordenação de Amparo à Pesquisa (Capes) pela bolsa concedida.

Ao meu bom Deus, pela benção da vida, pela companhia no dia-a-dia da lide e pela proteção nas idas e vindas.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiv
SUMMARY.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. Práticas de Gerenciamento de Resíduos Químicos.....	5
2.2. Gerenciamento de Resíduos Químicos em Universidades e Institutos de Pesquisa.....	9
2.3. Gerenciamento de Águas Servidas.....	14
2.3.1. Disponibilidade de Recursos Hídricos e Energéticos.....	14
2.3.2. Técnicas de Purificação de Água para Utilização em Laboratórios.....	16
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1. Material.....	18
3.1.1. Equipamentos.....	18
3.1.2. Vidrarias.....	19
3.1.3. Reagentes.....	20
3.1.4. Outros Materiais e Produtos.....	22
3.2. Métodos.....	23
3.2.1. Inventário e Caracterização do Passivo.....	23
3.2.2. Ativo da Instituição.....	25
3.2.3. Métodos Desenvolvidos e/ou Implementados.....	26
3.2.3.1. Reciclagem de Cobre.....	26
3.2.3.2. Recuperação de Bromo.....	29
3.2.3.3. Tratamento de Cromo.....	31
3.2.3.4. Tratamento de Estanho.....	34
3.2.3.5. Tratamento de Selênio.....	35

3.2.3.6. Tratamento de Fenol.....	37
3.2.3.6.1. Teste de Toxicidade Empregando Solução Residual Contendo Fenol Antes e Após o Tratamento.....	41
3.2.3.7. Recuperação de Prata.....	42
3.2.3.7.1. Resíduos Líquidos Contendo Ag.....	43
3.2.3.7.2. Resíduos Sólidos Contendo Ag.....	45
3.2.3.8. Reciclagem de Lâmpadas Contendo Mercúrio.....	47
3.2.3.9. Tratamento de Resíduos Gasosos.....	47
3.2.4. Ferramentas Facilitadoras de Gestão.....	48
3.2.4.1. Sistema de Informatização.....	48
3.2.4.2. Procedimentos de Rotulagem, Transporte e Armazenamento de Resíduos	48
3.2.4.3. Treinamento de Pessoal.....	49
3.2.4.4. Divulgação.....	49
3.2.5. Purificação de Água.....	50
3.2.5.1. Central de Produção de Água Desionizada.....	50
3.2.5.2. Qualidade da Água Produzida.....	53
3.2.5.3. Regeneração das Resinas.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1. Inventário e Caracterização do Passivo.....	57
4.2. Ativo da Instituição.....	61
4.3. Métodos Desenvolvidos e/ou Implementados.....	64
4.3.1. Reciclagem de Cobre.....	64
4.3.2. Recuperação de Bromo.....	68
4.3.3. Tratamento de Cromo.....	74
4.3.4. Tratamento de Estanho.....	78
4.3.5. Tratamento de Selênio.....	79
4.3.6. Tratamento de Fenol.....	81
4.3.6.1. Teste de Toxicidade Empregando Solução Residual Contendo Fenol Antes e Após o Tratamento.....	84

4.3.7. Recuperação de Prata.....	87
4.3.7.1. Resíduos Líquidos Contendo Ag.....	87
4.3.7.2. Resíduos Sólidos Contendo Ag.....	90
4.3.8. Reciclagem de Lâmpadas Contendo Mercúrio.....	91
4.3.9. Tratamento de Resíduos Gasosos.....	92
4.4. Ferramentas Facilitadoras de Gestão.....	94
4.4.1. Sistema de Informatização.....	94
4.4.2. Procedimentos de Rotulagem, Transporte e Armazenamento de Resíduos	97
4.4.3. Treinamento de Pessoal.....	99
4.4.4. Divulgação.....	100
4.5. Purificação de Água.....	102
4.5.1. Central de Produção de Água Desionizada.....	102
4.5.2. Qualidade da Água Produzida.....	103
4.5.3. Regeneração das Resinas.....	107
4.5.3. Redução no Consumo de Água e Energia.....	110
5. CONCLUSÕES.....	112
ANEXO.....	114
A1 – Vídeo (DVD) Referente ao PGRQ-CENA/USP.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

LISTA DE FIGURAS

		Página
1	Escala de Prioridades a ser seguida quando da implantação de um PGR.....	7
2	Fracos contendo resíduos químicos de procedência desconhecida, armazenados no depósito de resíduos do CENA/USP.....	24
3	Linha especial de alto vácuo para reciclagem de cobre, sendo: A) forno a 450 °C ; B) armadilha de gelo seco e etanol a -73 °C; C) armadilha de nitrogênio líquido à -196 °C; e D) balão de hidrogênio gasoso.....	28
4	Linha de recuperação de bromo especialmente construída, dotada de cilindro de nitrogênio (gás de arraste), fluxômetro (0 a 3 L min ⁻¹), balão de reação (2 L), funil de adição, “trap” (400 mL) em vidro para retenção do Br ₂ , proveta (500 mL), conexões em vidro com ponta porosa, mangueiras em silicone, garras e suporte.....	30
5	Filtro prensa Netzch tipo quadro formato 175 x 175 mm, acoplado em reservatório em resina dotado de agitador mecânico com haste em aço inox, empregado na filtração de metais pesados precipitados em soluções residuais.....	33
6	Sistema para tratamento de soluções residuais contendo fenol composto de: A) bomba peristáltica; B) sistema de agitação; C) unidade de resfriamento; e D) caixa em aço inox contendo lâmpada UV de 400 watts, envolta por tubo em Teflon (PTFE).....	40

7	Fluxograma para obtenção de Ag_2O a partir da solução residual contendo Ag...	45
8	Destilador de 56.000 watts, anteriormente existente no interior da Casa de Vegetação do CENA/USP.....	51
9	Esquema da central de produção e abastecimento de água desionizada.....	53
10	Recipiente (50 L) para armazenamento de água em aço inoxidável 304 polido e com tratamento sanitário, dotado de eletrobomba de drenagem Eberle EBD 17241 (220 v / 60 hz) e lâmpada UV-C Light Express (6 watts)	55
11	Caracterização de 584 frascos (1 L) contendo resíduos químicos não identificados, armazenados no depósito de resíduos do CENA/USP.....	58
12	Depósito de Resíduos Químicos do CENA antes da implementação do PGR (5000 kg de produtos químicos – líquidos e sólidos).....	59
13	Detalhes do depósito de resíduos químicos do CENA/USP após implementado o programa de gerenciamento	61
14	Tubo em U contendo cobre oxidado proveniente do analisador elementar (A) e cobre metálico após processo de óxido-redução(B).....	67
15	Tubos contendo 150-180 g de cobre, na forma metálica, recuperado no sistema desenvolvido, selados em atmosfera de N_2	68
16	Detalhe do balão de reação da linha de recuperação de bromo em solução residual, no instante da acidificação do meio e da conseqüente liberação de Br_2	69

- 17 Término do processo de recuperação de bromo na forma de reagente
(LiBr/LiBrO em solução de LiOH 10 % m/v) na linha especial em vidro..... 70
- 18 Curvas de calibração elaboradas empregando soluções recuperada (Curva 1)
e preparada (Curva 2)..... 70
- 19 Etapas do tratamento de solução residual de $K_2Cr_2O_7$: A – resíduo
antes do tratamento (diluído); B – adição do redutor;
C – ajuste do pH (9 e 10); D – decantação..... 76
- 20 Placa contendo torta de filtro, formada durante a etapa de filtração
do $Cr(OH)_3$ precipitado..... 77
- 21 Testes para o tratamento de solução residual contendo 100mg L^{-1} de fenol,
sendo: E1) $H_2O_2 + Fe^{2+}$; E2) $H_2O_2 + Fe^{3+}$; E3) UV + H_2O_2 ;
E4) UV + $H_2O_2 + Fe^{2+}$; E5) UV + $H_2O_2 + Fe^{3+}$; E6) UV + TiO_2 ;
E7) UV + $TiO_2 + H_2O_2$; E8) UV + $TiO_2 + H_2O_2 + Fe^{2+}$; e
E9) UV + $TiO_2 + H_2O_2 + Fe^{3+}$ 82
- 22 Testes para o tratamento de solução residual contendo 0,1, 1 e 10 g L^{-1} de fenol,
utilizando relações em peso $C_6H_5OH:H_2O_2$ de 1:6 e 1:12..... 83
- 23 Comparação entre o crescimento radicular de bulbos de cebola em
solução residual contendo fenol antes e após tratamento químico
(série de diluições entre 1 e 243 vezes)..... 86
- 24 Crescimento radicular dos bulbos de cebola empregados nos testes,
sendo as soluções testadas: A – controle; B – fenol 100 mgL^{-1} ;
C – fenol $0,4\text{ mgL}^{-1}$; D – resíduo tratado (1:243); E – resíduo tratado (1:1)..... 86

25	Lavador de gases para tratamento de vapores ácidos, acoplado ao sistema de exaustão de capela instalada no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do CENA/USP.....	92
26	Lavador de gases para tratamento de vapores orgânicos, acoplado ao sistema de exaustão de capela instalada no Laboratório de Biotecnologia Vegetal do CENA/USP.....	93
27	Página principal (inicial) do PGRQ-CENA/USP, com os “links” de acesso para os serviços oferecidos.....	95
28	Programa de controle de estoque de resíduos químicos, desenvolvido no Laboratório de Informática do CENA/USP.....	95
29	Solicitação interna de ordem de serviço para coleta de resíduos gerados nos laboratórios da Instituição.....	96
30	Recipiente em polietileno de baixa densidade para acondicionamento de frascos de vidro de 4,0 L de capacidade contendo resíduos químicos.....	98
31	Rótulo padrão próprio desenvolvido para a correta identificação dos resíduos químicos nos laboratórios de origem.....	98
32	Bombona de 50 L de capacidade usada para acondicionamento de resíduos químicos no depósito de resíduos, devidamente identificada com rótulo desenvolvido para essa finalidade.....	99
33	Seminário de treinamento de pessoal, destinado à implantação do PGRQ do CENA/USP, realizado no anfiteatro Admar Cervellini.....	100

34	Atividade de divulgação das práticas de gerenciamento e segurança em química, realizada junto a uma escola secundarista da região de Piracicaba - SP.....	101
35	Central de produção de água desionizada para fornecimento aos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP. No detalhe, as colunas contendo resinas, o esterilizador UV e o medidor de condutividade.....	102
36	Regeneração da resina aniônica à forma OH ⁻ , observada em teste realizado no Sistema 2 de produção de água desionizada.....	108
37	Principais íons identificados na etapa de regeneração da resina aniônica empregando como solução eluente NaOH 1 mol L ⁻¹ , sendo SO ₄ ²⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ e NO ₃ ⁻ reportados em mmol L ⁻¹ , e Cl ⁻ em 10 ⁻¹ mmol L ⁻¹ , a cada amostra coletada representativa de 3 L de solução eluente.....	109
38	Principais íons identificados na etapa de regeneração da resina catiônica empregando como solução eluente HCl 1 mol L ⁻¹ , sendo Ca ²⁺ , Mg ²⁺ e K ⁺ reportados em mmol L ⁻¹ , e Na ⁺ em 10 ⁻¹ mmol L ⁻¹ , a cada amostra coletada representativa de 3 L de solução eluente.....	109
39	Principais íons identificados na etapa de regeneração da resina catiônica empregando como solução eluente HCl 2 mol L ⁻¹ , sendo Ca ²⁺ , Mg ²⁺ e K ⁺ reportados em mmol L ⁻¹ , e Na ⁺ em 10 ⁻¹ mmol L ⁻¹ , a cada amostra coletada representativa de 3 L de solução eluente.....	110
40	Redução no consumo mensal de água (m ³) no CENA/USP entre os anos de 2000 e 2004.....	111

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Protocolo para caracterização preliminar de resíduos químicos não identificados (Jardim, 1998).....	25
2 Sistemas de tratamento através de Processos Oxidativos Avançados.....	38
3 Quantificação e classificação do resíduo passivo, armazenado no depósito de resíduos químico do CENA.....	60
4 Quantificação e classificação dos resíduos ativos gerados nos laboratórios do CENA/USP (base de um ano de atividades).....	62
5 Recuperação de cobre, na forma metálica, utilizado em forno de redução de analisador elementar, em 3 ciclos analíticos.....	66
6 Determinações isotópicas de ^{15}N realizadas em $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido em 0.5 e 2 átomos %, empregando soluções recuperada e preparada (5 repetições).....	72
7 Custo referente à recuperação de bromo (base de cálculo 1 ano ou 5000 determinações de ^{15}N).....	73
8 Eficiência da remoção de cromo e concentrações de cromo total (mg L^{-1}) nas soluções residuais, após o tratamento químico.....	75
9 Eficiência da remoção e quantificação da concentração de estanho em amostras de bombonas, antes e após a realização do tratamento químico.....	79

10	Resultados das análises referentes aos ensaios realizados com soluções padrão contendo 1 e 10 mg L ⁻¹ de selênio (forma de selenito de sódio).....	80
11	Média do crescimento das raízes de cebola em teste semi-estático (72 h) realizado em resíduo contendo fenol antes do tratamento químico.....	85
12	Média do crescimento das raízes de cebola em teste semi-estático (72 h) realizado em resíduo contendo fenol após tratamento químico empregando H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ (Reação de Fenton).....	85
13	Recuperação da prata, na forma de Ag ₂ O, proveniente das soluções (base de 1 L de solução) geradas nos três procedimentos analíticos (média de 3 repetições).....	87
14	Concentração de S (g kg ⁻¹ de MS) em amostras vegetais do Programa de Intercalibração (valor médio de 56 laboratórios), empregando-se Ag ₂ O recuperado e o reagente Sigma p.a. (3 repetições).....	89
15	Rendimento do processo de reciclagem da prata proveniente de resíduos sólidos do processo de combustão de S-orgânico.....	91
16	Concentrações (mg L ⁻¹) de algumas das principais espécies inorgânicas e orgânicas analisadas em amostras de água de abastecimento e desionizada.....	105
17	Análises de crescimento bacteriano, pH e condutividade em água armazenada em recipientes de INOX, PVC e PET pelo período de até duas semanas.....	106

IMPLANTAÇÃO DE UM PROGRAMA DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS E ÁGUAS SERVIDAS NOS LABORATÓRIOS DE ENSINO E PESQUISA DO CENA/USP

Autor: GLAUCO ARNOLD TAVARES

Orientador: Prof. JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI

RESUMO

O objetivo do trabalho foi implementar um Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos e Águas Servidas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), de forma a contribuir para a preservação do ambiente e possibilitar a formação de profissionais acostumados às práticas corretas de gestão de produtos químicos. Para isso, o programa enfocou tanto os resíduos passivos, que representavam cerca de 5 toneladas de produtos, quanto os ativos, principais alvos de um programa de gerenciamento. Com os procedimentos realizados foi possível determinar que, em termos de volume de resíduos gerado, os efluentes oriundos da produção de compostos enriquecidos nos isótopos ^{15}N e ^{34}S , no Laboratório de Isótopos Estáveis, são os mais representativos (300 mil L ano⁻¹). Quanto aos procedimentos desenvolvidos, destacam-se: a) sistema para recuperação de cobre em sua forma metálica (Cu^0), que proporcionou elevada eficiência e baixo custo, proporcionando economia anual de cerca de R\$ 18.000,00; b) linha de recuperação de bromo, na forma de LiBr/LiBrO , e posterior reutilização como reagente, que permitiu reduzir o volume estocado do resíduo na Instituição e consideráveis retornos financeiro (R\$ 3.200,00) e ambiental; c) precipitação química de cromo e estanho em soluções residuais (mudança de fase); d) tratamento de selênio em processo de troca iônica, como alternativa para a redução do volume armazenado da solução residual; e) dentre alguns processos oxidativos avançados testados, para o tratamento de uma solução residual contendo 100 mg L⁻¹ de fenol, a

Reação de Fenton mostrou ser a mais prática e acessível; f) procedimentos de recuperação da prata contida em resíduos aquosos e sólidos, na forma de Ag_2O , reagente que vêm sendo reutilizado para a determinação de S (%) e ^{34}S (% átomos) por via seca; e g) tratamento de resíduos gasosos, através da implantação de sistema de lavagem de gases. Além dos procedimentos desenvolvidos, é importante ressaltar ainda, com relação aos resíduos químicos, que a utilização de ferramentas facilitadoras de gestão vêm sendo decisiva para que os objetivos sejam atingidos. Entende-se, também, que a questão da utilização racional de água é primordial, razão pela qual foi proposta a substituição dos destiladores na Instituição pelo sistema de troca iônica, que vem possibilitando a obtenção de até $5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ água de excelente qualidade, reduzindo sensivelmente os consumos de água e energia.

**ESTABLISHMENT OF A MANAGEMENT PROGRAM FOR CHEMICAL RESIDUE
AND WASTE WATER, GENERATED AT THE CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA
AGRICULTURA'S (CENA/USP) LABORATORIES**

Author: GLAUCO ARNOLD TAVARES

Adviser: Prof. JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI

SUMMARY

The aim of this work was to establish a program for chemical residue and waste water treatment at the Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), in order to achieve the environment preservation, allowing indeed the capacitation of the staff towards the right procedures of the chemical residues management. To reach for these goals, the proposal embodied both, stored five tons residue, and mainly the actual. Through these actions, it was possible to realize that residues delivered from the ^{15}N e ^{34}S synthesis (Stable Isotopes Laboratory), are produced at the rate of $300,000 \text{ L year}^{-1}$. The main stages achieved are as follow: a) recovery of metallic Cu, which due to the low cost of operation and high yield obtained, leads to an annual economy of R\$ 18,000.00; b) Br recovery as LiBr/LiBrO, which is latter on utilized as reagent again. This procedure diminished the stock volume of the residue, bringing an economy of R\$ 3,200.00, improving the environmental conditions; c) Cr and Sn precipitations by changing the chemical phase; d) reduction of the Se solutions storage volume through the use of ionic exchange; e) the choose of the Fenton's reaction, among few other oxidatives process for treating a 100 mg L^{-1} phenol's solution, due its feasibility f) Ag recovery, both, from solid and solutions, as Ag_2O . The recycled reagent has been used in the dry procedure for S (%) e ^{34}S (% atom) determinations g) washing of gaseous vapors. Beside the above described procedures related to the chemical residues, it is important to denote that the use of easy tools

management techniques has been essential towards the achievement of the targets. It was also taken into account the rational use of water, by changing the traditional purification procedure of boiling distillation for ionic exchange resins purification. It was adopted in the whole CENA, in which, $5 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ has been produced. As results, low energy consumption and better water quality were achieved.

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas da sociedade moderna é o preocupante cenário de degradação ambiental verificado em diversas localidades do mundo. É consenso que a atividade humana sempre gerou alguma forma de resíduo, alguns deles nocivos ao meio ambiente e, por conseguinte, ao próprio homem. Entretanto, alguns fatores, dentre os quais destacam-se aqueles relacionados ao crescimento populacional e desenvolvimento industrial, acentuaram notavelmente a produção de resíduos ao redor do mundo nos últimos 100 anos, evidenciando a necessidade de se tomar providências para evitar que os recursos naturais como água, solo e ar tornem-se ainda mais degradados (Aquino Neto, 1995).

Os efeitos dessa geração indiscriminada, que conseqüentemente atingem também ao homem, têm levado a sociedade a uma maior conscientização do real perigo para a sua subsistência. Incidentes como o ocorrido em 1956 na cidade costeira japonesa de Minamata, onde o efluente industrial da Chisso Co, contendo mercúrio na forma orgânica, provocou acentuada mortalidade de peixes na baía de Minamata, os quais acabaram sendo ingeridos pela população local, ocasionando um total de 887 mortes e 2209 casos registrados de doenças relacionadas ao sistema nervoso central (Lacerda, 1997), entre outros, serviram de alerta para que a preocupação com as questões ambientais passasse do discurso para a prática nos dias atuais.

Sabe-se que as indústrias, principalmente aquelas que utilizam produtos químicos em seus processos produtivos, são as maiores responsáveis pela geração de resíduos perigosos e o grande alvo de cobrança e fiscalização pela sociedade e órgãos competentes. Tem-se que cerca de 70.000 produtos químicos diferentes eram

produzidos na década passada, dos quais mais de 3300 eram defensivos agrícolas e aproximadamente 400 aditivos alimentares, deixando como herança para a sociedade um lixo químico constituído de aproximadamente 10.000 produtos tóxicos (Bueno, 1995). Segundo estimativas da Abetre (Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos), apenas 22 % dos cerca de 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no país recebem tratamento adequado.

Os dois fatores principais que fazem com que a atividade industrial seja freqüentemente responsabilizada pelo fenômeno da contaminação ambiental são: (a) o acúmulo de matérias primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada; e (b) ineficiência nos processos de conversão, o que necessariamente implica na geração de resíduos (Freire et al., 2000). Em termos de Brasil, grande parte dos resíduos produzidos está concentrada na região mais industrializada do país, principalmente no estado de São Paulo. Segundo dados da Cetesb, a geração anual de resíduos perigosos atinge 820.000 toneladas, sendo aproximadamente 50 % gerado somente na região metropolitana de São Paulo (Passos et al., 1994).

Além das indústrias, universidades e centros de pesquisa que se utilizam de produtos químicos, mesmo que em escala reduzida em relação à primeira, também contribuem para a contaminação ambiental. Na sua totalidade, os centros de formação de recursos humanos (universidades e escolas) geram cerca de 1% dos resíduos perigosos de um país desenvolvido como os Estados Unidos (Ashbrook & Reinhardt, 1985). Ao contrário das unidades industriais, estes resíduos caracterizam-se por apresentarem volume reduzido e elevada diversidade, o que dificulta a padronização das formas de tratamento e disposição.

Ainda que esse volume seja reduzido, as universidades não podem nem devem ignorar sua posição de geradora de resíduos (Ashbrook & Reinhardt, 1985; Kaufman, 1990; Schneider & Wiskamp, 1994; Jardim, 1998). Um dos motivos dessa necessidade é que as universidades exercem papel fundamental quando avaliam os impactos ambientais provocados por outras unidades geradoras de resíduos fora de

seus limites físicos. Dessa forma, o não tratamento de seus próprios resíduos, mitigaria a credibilidade das universidades perante a sociedade e órgãos públicos competentes (Jardim, 1998). Outro motivo, e talvez o principal, é que o maior benefício proporcionado por um programa de gerenciamento nessas unidades está relacionado ao treinamento dos estudantes, capacitando-os a trabalharem dentro de normas apropriadas de gerenciamento de produtos químicos (Ashbrook & Reinhardt, 1985).

Em coerência com essas necessidades, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) foi constituída a Comissão Permanente de Avaliação de Resíduos de Laboratórios de Pesquisa. As principais funções da Comissão estão relacionadas aos procedimentos de identificação, segurança no transporte, manuseio, treinamentos, conscientização, utilização, armazenagem e disposição dos resíduos, bem como implementar atividades de pesquisa objetivando estudos para a recuperação, reciclagem ou reutilização dos principais materiais perigosos não radioativos gerados nessa unidade. Para os materiais radioativos, a responsabilidade está a cargo da Comissão de Serviço de Proteção Radiológica do CENA/USP, responsável pela estocagem e descarte de resíduos radioativos, controle de doses pessoais acumuladas e monitoramento de laboratórios e áreas experimentais.

Ressalta-se que o controle da emissão de efluentes no Brasil é estabelecido pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), na condição de órgão ambiental federal. Este órgão fixou os parâmetros para emissão de águas residuárias através da resolução nº 20, datada de 18 de junho de 1986, que em seu artigo nº 21, delega aos órgãos estaduais de controle ambiental a responsabilidade pelo apoio técnico e fiscalização quanto ao cumprimento da legislação disponível e aplicável ao local. Assim, um programa de gerenciamento de resíduos a ser realizado no CENA/USP, situado no Município de Piracicaba - SP, deve ainda respeitar as normas estabelecidas pela CETESB, através do decreto nº 10755, datado de 22 de dezembro de 1977. Em havendo divergência entre os órgãos federal e estadual nos padrões de emissão definidos para um poluente qualquer, deve ser empregada a legislação mais restritiva.

Trabalhos de pesquisa que direta ou indiretamente estão relacionados com a questão da geração de resíduos vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos no CENA (Bendassolli, 1988; Bastos, 1995; Reis et al., 1997; Magalhães et al., 1997; Sartini et al., 1997; Tuono, 1999; Tavares et al., 2002; Bendassolli et al., 2002; Bendassolli et al., 2003), ressaltando a preocupação da instituição em estabelecer metodologias mais “limpas” em processos analíticos e contribuir para a sociedade como um todo.

Entende-se, por fim, que é a partir de experiências como esta em desenvolvimento no CENA/USP, contando com o importante apoio financeiro da FAPESP (Processo 01/01202-9), e em outras unidades que já despertaram para a importância do gerenciamento de resíduos, que poderão ser criadas ferramentas que auxiliem na implantação de mecanismos de gestão de resíduos, promovendo a disseminação do conhecimento.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Práticas de Gerenciamento de Resíduos Químicos

Na adoção de um Programa de Gerenciamento de Resíduos (PGR), seja numa empresa ou universidade, várias ações devem ser realizadas simultaneamente, de modo a tornar possível e eficaz a atividade gerenciadora. Primeiramente, é importante que, quando da sua implantação, um PGR contemple dois tipos de resíduos: o ativo, que é fruto das atividades rotineiras da unidade geradora e principal alvo de um programa de gerenciamento, e o passivo, que compreende ao resíduo estocado, geralmente não caracterizado, aguardando a destinação final (Ashbrook & Reinhardt, 1985; Schneider & Wiskamp, 1994; Jardim, 1998). Ressalta-se, no entanto, que a maioria das universidades não dispõe do passivo, o que facilita o estabelecimento de um programa de gerenciamento, mas, por outro lado, mostra o descaso com que o assunto vem sendo tratado até os dias atuais.

Segundo Jardim (1998), no caso de uma universidade, que realiza ensino e pesquisa, deve-se dividir o PGR em duas etapas, enfocando primeiramente os resíduos (ativos) das atividades de ensino (aulas práticas de laboratório), uma vez que esses são mais facilmente inventariados, caracterizados e gerenciados. Após isso, o PGR pode ser expandido para os laboratórios de pesquisa, onde há uma maior variação na natureza e quantidade dos resíduos gerados.

A principal regra a ser adotada para o gerenciamento dos resíduos é a da responsabilidade objetiva, isto é, quem gera o 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 umnexo de causa e efeito entre a atividade desenvolvida por uma organização e um dano ambiental. Em resumo, significa que 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 (Machado, 2000).

A implantação de um PGR deve obedecer a uma escala de prioridades (Figura 1) que estimule, a princípio, a prevenção da 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. Para se determinar mercúrio em solos ou sedimentos, por exemplo, freqüentemente realiza-se a digestão ácida das amostras de interesse e utiliza-se da clássica metodologia da geração de vapor frio (Bartlett & McNabb, 1947), na qual Hg^0 é gerado na reação entre o mercúrio em solução e cloreto estânico. Esse método gera então solução residual ácida contendo elevada concentração em estanho, além das sobras da solução contendo a amostra digerida. Como alternativa a esse método, Magalhães et al. (1997) desenvolveram metodologia na qual pequenas alíquotas (2 a 60 mg) dessas matrizes sofrem pirólise (1000 °C) em sistema de quartzo aquecido com lâmpadas infravermelho (15V e 150 watts) e têm suas concentrações em mercúrio determinadas através da técnica de espectrometria de absorção atômica. Essa última metodologia, além de não gerar resíduos perigosos, dispensa também custos com reagentes.

Quando não é possível prevenir a geração de resíduos, muitas vezes é possível minimizá-la. Exemplo disso é a substituição do uso de buretas de 20 e 50 mL de capacidade nas práticas de laboratório (principalmente em atividades de ensino) por técnicas em microescala, que proporcionam resultados com semelhantes exatidão e precisão, apresentando ainda vantagens de consumir menos reagente e gerar menos resíduos (Singh et al., 2000). Outros exemplos são os métodos de análise por injeção em fluxo (Zagato et al., 1981) e a elaboração de cadeias de experimentos em aulas de

gradação, de modo que os produtos de uma prática sirvam de reagente noutra, sucessivamente (Schneider & Wiskamp, 1994).

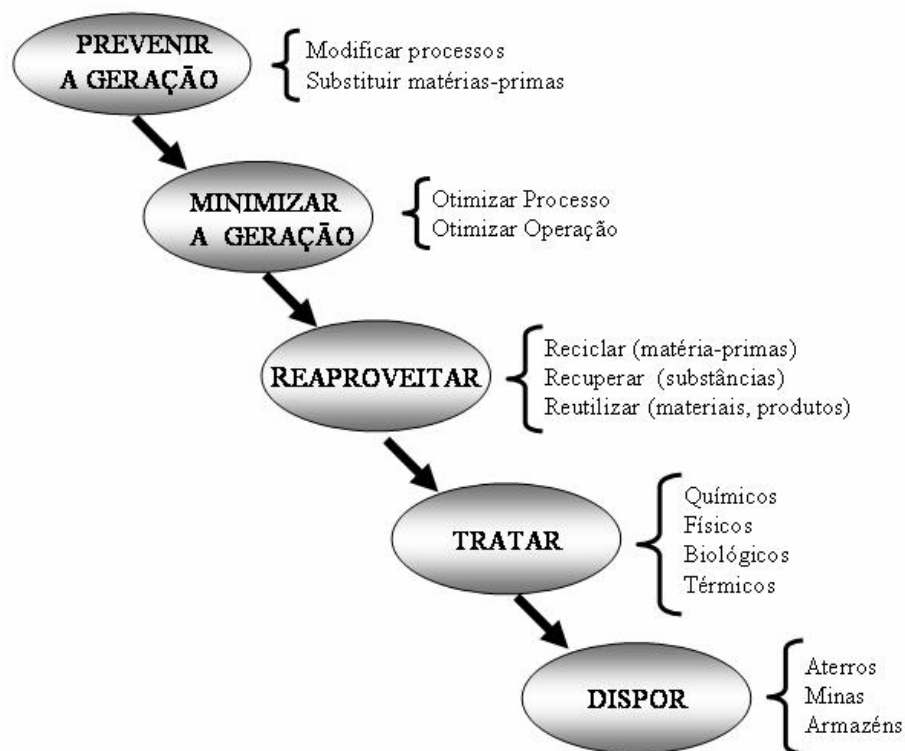


Figura 1 – Escala de Prioridades a ser seguida quando da implantação de um PGR.

Na seqüência, deve-se estimular o reaproveitamento do resíduo inevitavelmente gerado, o que pode se dar através da 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.

O tratamento é a penúltima prática a ser realizada, definida na escala de prioridades (Figura 1), podendo ser químico, físico, biológico ou térmico. Enquanto o tratamento biológico é mais recomendado para grandes volumes de resíduos,

principalmente orgânicos, o que não é o caso dos resíduos de laboratórios, e o tratamento térmico (frequentemente a incineração) é considerado dispendioso, os métodos físicos e químicos são os mais promissores.

Por fim, deve-se dispor adequadamente os resíduos, o que pode ser realizado em aterros ou outros locais apropriados.

É interessante notar, entretanto, que essa escala de prioridades (Figura 1) é, na maioria das vezes, observada no sentido inverso, o que geralmente inviabiliza a atividade gerenciadora.

A segregação dos resíduos em diferentes correntes ou classes de compatibilidade é outra prática importante na hierarquia do gerenciamento. Essa tem por finalidade facilitar a realização das etapas definidas na escala de prioridades. Via de regra, a definição da quantidade e natureza das correntes se dá em função das características dos resíduos da unidade. Na Unicamp (Jardim, 1998), por exemplo, o Instituto de Química, através de sua Comissão de Segurança, estabeleceu as seguintes correntes: (a) clorados; (b) acetatos e aldeídos; (c) éteres e ésteres; (d) hidrocarbonetos; e (e) álcoois e cetonas. Como citado anteriormente, antes de se decidir pela segregação interna dos resíduos, é importante ter em mente qual será o seu destino final (Reel, 1993).

No estabelecimento das diretrizes do Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos do CENA/USP (PGRQ-CENA/USP), decidiu-se dividir os resíduos gerados em 11 classes (JTavares et al., 2003), a saber: A) Mercúrio e resíduos de seus sais inorgânicos; B) Solventes orgânicos e soluções de substâncias orgânicas que não contenham halogênios (etanol, acetona, entre outros); C) Resíduos de sais metálicos regeneráveis, sendo que cada metal deve ser recolhido separadamente (Ag, Au, Pt, Cu, entre outros); D) Solventes orgânicos e soluções orgânicas que contenham halogênios (diclorometano, clorofórmio, entre outros); E) Resíduos inorgânicos tóxicos contendo metais pesados (Cd, Pb, Ni, Tl, As, Se, Sn, Zn, Cr, entre outros); F) Resíduos sólidos de produtos químicos orgânicos, acondicionados em sacos plásticos ou barricas originais do fabricante; G) Soluções salinas (pH 6 – 8); H) Soluções que contenham cianetos/nitrilas ou geradoras de CN;

I) Compostos explosivos ou combustíveis tóxicos; J) Resíduos inorgânicos tóxicos não contendo metais pesados (ex. NH_3aq ; SO_2aq ; H_2S , entre outros); K) Outros compostos (tintas, resinas diversas, óleo de bomba de vácuo; herbicidas, pesticidas). Essa padronização adotada deve facilitar em muito a implantação do PGRQ-CENA/USP e contribuir para a segurança no manuseio e transporte de resíduos.

2.2 Gerenciamento de Resíduos Químicos em Universidades e Institutos de Pesquisa

Recentemente, podem ser observados vários trabalhos de pesquisa na literatura estritamente relacionados a aspectos da química ambiental e gerenciamento de resíduos. Dentre esses, destacam-se o desenvolvimento de técnicas em micro escala, de novas metodologias de análise de substâncias tóxicas e de técnicas modernas de tratamento e disposição final de substâncias perigosas. Há ainda trabalhos de divulgação referentes à implantação de PGR em diversas instituições de ensino e pesquisa.

Para a recuperação de solventes, a destilação é o processo mais recomendado, devido à simplicidade do procedimento e dos aparatos. Quanto a esse processo, ressalta-se que existem quatro tipos de destilação (contínua, descontínua, extrativa e azeotrópica) comumente utilizadas nas indústrias e laboratórios (Winkler, 1967; Jones, 1971).

Outro tratamento físico bastante empregado, sobretudo na retenção de vapores orgânicos em sistemas de exaustão, é a adsorção em carvão ativado, processo onde ocorre apenas a transferência de fase entre os contaminantes.

No tratamento de soluções residuais inorgânicas, uma alternativa bastante viável e de baixo custo é a adsorção em vermiculita, que é um material orgânico humificado (substâncias húmicas e argilo-minerais) através do metabolismo da minhoca. Em trabalho realizado por Matos et al. (2001), a eficiência da remoção de Cu, Zn, Cd e Pb (concentrações entre 6 e 500 mg L^{-1}) de solução contendo mescla destes metais foi da ordem de 100 %. Várias outras alternativas tem sido propostas

para o tratamento de resíduos contendo metais pesados, como a adsorção em turfas (Petroni et al., 2000), a precipitação química (Micaroni et al., 2000), a eletrodeposição (Tramontina et al., 2001), a oxi-redução (Bendassolli et al., 2001; Bendassolli et al., 2003), a troca iônica (Tenório e Espinosa, 2001), entre outras.

Entre os novos processos de descontaminação que estão sendo desenvolvidos nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm despertado interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (Alberici et al., 1995; Nogueira & Jardim, 1998). Os POA são baseados na formação de um radical hidroxila (OH^\bullet), que é capaz de reagir com uma grande variedade de compostos, promovendo mineralização para substâncias inócuas como CO_2 e água. Dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre esses, destacam-se os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, reação de Fenton ou foto-Fenton (decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido) e semicondutores como TiO_2 (fotocatálise heterogênea).

A utilização de ondas ultrassônicas propagadas em água produz bolhas de cavitação, possibilitando a degradação (destruição sonoquímica) de contaminantes orgânicos. Esta técnica vem sendo recentemente bastante utilizada na destruição de compostos cloro-aromáticos (Petrier et al., 1998). Outra técnica recente empregada com sucesso para a mesma finalidade é baseada na indução de radiação ionizante (raios gama), e a preocupação em desenvolver métodos de tratamento para esses compostos se justifica devido à maioria (sobretudo os PCBs) ser notavelmente persistente e tóxico ao ambiente (Schmelling et al., 1998).

Além do desenvolvimento de métodos de tratamento e outras recomendações, são também relatados na literatura alguns PGRs que vêm sendo implementados em diversas instituições. Como será melhor detalhado à seguir, num primeiro instante, esses PGRs começaram a ser realizados, de maneira pontual, por algumas unidades de ensino e pesquisa mais afetadas e preocupadas com a questão. Apenas posteriormente é que essa implantação passou a ter caráter institucional.

Muitos das atividades inerentes aos PGRs hoje adotados em instituições brasileiras estão baseados em exemplos que vem sendo desenvolvidos em universidades localizadas no exterior. Ashbrooh & Reinhardt (1985) citam várias instituições que implantaram seus PGR à partir da década de 70, como a Universidade da Califórnia, a Universidade de Viscosin, a Universidade do Estado do Novo México, a Universidade de Illinois e a Universidade de Minnesota. Nessas duas últimas, foram enumerados aproximadamente 2000 produtos químicos utilizados em rotina, resultando em ampla variedade de materiais residuais.

Em termos de instituições brasileiras, a necessidade de se implantar PGRs passou a ser atendida mais incisivamente com cerca de duas décadas de atraso, no final dos anos 90, encampada principalmente por instituições públicas.

Na Universidade de Campinas, a implantação do PGR foi primeiramente alavancada dentro do Instituto de Química, mais especificamente no Laboratório de Química Ambiental (Jardim, 1998). À partir de 2001, o PGR adquiriu caráter institucional, passando a englobar, além dos resíduos químicos, os resíduos biológicos e radioativos, atingindo o montante anual de mais de 700 toneladas de resíduos a serem equacionados (Coelho et al., 2002).

Na Universidade Federal do Rio Grande do Sul está em andamento um interessante PGR, que atenta para integração entre as disciplinas de graduação do curso de Química, de modo que o produto de síntese de uma determinada aula prática de laboratório serve de reagente numa outra prática, evitando assim a geração de resíduos. Foram também desenvolvidos rótulos padrão para a caracterização de resíduos e um sistema informatizado de cadastramento, além da inclusão de uma disciplina de Segurança em Química ministrada para alunos ingressos no curso de graduação em Química (Amaral et al., 2001).

O PGR do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná surgiu da mobilização de um grupo de professores conscientes para o problema e não como fruto de imposição de lei ou de pressões paliativas pós-tragédias, muito comuns no país (Cunha, 2001). Este foi baseado no co-processamento em fornos de cimento, que consiste em adicionar resíduos químicos ao forno de cimento durante a formação

do clínquer. No estado do Paraná, esta técnica é licenciada para o tratamento de ácidos, bases, solventes (halogenados ou não), cianetos, arsenatos e diversos outros sais de metais pesados (exceto sais de mercúrio, cádmio e tálio).

No Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, o PGR consolidou-se como um projeto ambiental e educacional. Dentre suas etapas, destacam-se as de avaliação, planejamento, implantação, destino e monitoramento. Nessa unidade, a gestão englobou separadamente os resíduos das aulas práticas de graduação e de pesquisa, permitindo visualizar a distinção entre esses (Barbosa et al., 2003).

A postura assumida de compromisso com a questão ambiental e preceitos da Agenda 21 levou a Universidade Regional de Blumenau a implantar seu Sistema de Gestão Ambiental, em conformidade com a NBR ISO 14001, dentro do qual instituiu-se o Programa de Gestão de Resíduos Perigosos, que desde sua criação já totalizou mais de 3 toneladas de resíduos enviados para aterro industrial classe I (Zanella, 2002).

Em algumas unidades da Universidade de São Paulo também vêm sendo implantados PGRs. Ainda que em suas primeiras etapas, o PGR do Instituto de Química (IQ-USP) computou, em recente levantamento, uma veiculação anual de cerca de 18 toneladas de solventes orgânicos diversos e aproximadamente 1 tonelada representada por soluções aquosas contendo metais pesados e resíduos sólidos orgânicos e inorgânicos, entre outros (Di Vitta et al., 2002).

O Instituto de Química de São Carlos (IQSC) possui um laboratório de tratamento de resíduos que é responsável pelos procedimentos de coleta, disposição, recuperação e descarte de produtos químicos gerados nos laboratórios de ensino e pesquisa (Alberguini et al., 2003). Nessa unidade, são tratados mensalmente 200 L de solventes orgânicos, sendo a destilação (reciclagem) dos mesmos o procedimento mais empregado (Reche et al., 2000).

As contribuições que vêm sendo realizadas no CENA/USP podem ser exemplificadas por diversas pesquisas, tanto com respeito ao desenvolvimento de

metodologias mais limpas quanto do ponto de vista da implantação do gerenciamento de resíduos.

Bendassolli (1988) utilizou-se de processo de destilação descontínua com o objetivo de recuperar metanol (da mistura metanol-enxofre-uréia) empregado como solvente no processo de síntese de uréia-¹⁵N, o qual após recuperação era reutilizado no processo de síntese. No mesmo processo, além da produção de uréia-¹⁵N, tem-se a formação do gás sulfídrico, de grande utilidade na precipitação de soluções contendo mercúrio inorgânico ou metais pesados que apresentam sulfetos de baixa solubilidade (selênio, chumbo, prata, entre outros).

Em trabalho que visou a degradação de compostos fenólicos, Bastos (1995) desenvolveu a determinação de métodos para seleção microbiana baseada na adaptação de microrganismos do solo para utilização de um composto aromático (fenol) e o isolamento de espécies capazes de utilizar o fenol como fonte única para o seu crescimento, utilizando suspensões de solos de floresta (natural) e pastagem de 8 anos (perturbada) de Ariquemes-Rondônia.

A substituição de metodologias por outras que geram menos resíduos estão sendo estimuladas no CENA/USP. Pode-se citar, por exemplo, a substituição do procedimento para determinação de NH_4^+ em águas, no qual se utilizava o fenol como reagente, obtendo o mesmo composto orgânico como solução residual (Stewart et al., 1976), por outra metodologia que emprega solução de hidróxido de sódio em método condutimétrico (Reis et al., 1997). Outro trabalho realizado referiu-se à determinação de cloreto em águas, onde a metodologia em FIA que empregava como reagente tiocianato de mercúrio, até então utilizada (Bergamin Filho et al., 1978), foi substituída por um método gravimétrico de análise em fluxo (Sartini et al., 1997).

Tuono (1999) desenvolveu trabalho preliminar de caracterização da emissão de resíduos no CENA/USP e estabeleceu procedimentos para o tratamento de alguns dos principais resíduos gerados na instituição na época do desenvolvimento da pesquisa. Os principais resultados e frutos deste trabalho foram: (a) caracterizou-se que o lançamento dos efluentes provenientes dos laboratórios do CENA/USP enquadrava-se nas condições permissíveis pela legislação; (b) estabeleceram-se

metodologias para tratamento de alguns resíduos compostos de: amônia, hidróxido de sódio, sulfato de amônio, mercúrio, sulfeto de hidrogênio, metanol, entre outros; (c) construiu-se um laboratório (75 m²) de pesquisa de desenvolvimento de métodos para o gerenciamento dos resíduos produzidos no CENA/USP, incluindo procedimentos para recuperação, reciclagem e disposição final dos resíduos diversos.

A partir do ano de 2001, contando com a sensibilidade e apoio financeiro da Fapesp, com o lançamento do Programa de Infra Estrutura para Tratamento de Resíduos Químicos (INFRA V), teve início o Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos e Águas Servidas do CENA/USP, em âmbito institucional, envolvendo os 19 laboratórios de ensino e pesquisa da instituição. Ressalta-se que, no Laboratório de Isótopos Estáveis (LIE-CENA/USP), que destaca-se na produção de compostos enriquecidos em ¹⁵N e ³⁴S, já estava em vigor um programa dessa natureza (Bendassolli et al, 2003). No entanto, para a ampliação e disseminação de um PGR a nível institucional, grandes esforços adicionais se fazem necessários, envolvendo desde o treinamento e capacitação dos profissionais envolvidos até o desenvolvimento de técnicas e ou ferramentas que possibilitem a gestão.

2.3 Gerenciamento de Águas Servidas

2.3.1 Disponibilidade de Recursos Hídricos e Energéticos

No atual estágio do desenvolvimento humano, no início do século XXI, um dos grandes desafios a ser enfrentado está atrelado à sustentabilidade. Embora em diversos países o desenvolvimento tecnológico tenha alcançado níveis inimagináveis há décadas atrás, os recursos naturais, de extrema necessidade para a sobrevivência das espécies, são cada vez mais escassos.

Ainda que o Planeta Terra possua água em abundância (70 % da superfície do Planeta é recoberta por água), cerca de 97,5 % de toda essa água é salgada. Assim, apenas 2,5 % da água existente é doce e está distribuída entre as calotas polares (68,9 %), aquíferos (29,9 %), rios e lagos (0,3 %) e outros reservatórios (0,9 %). A

observação dessa distribuição, aliada aos elevados índices de poluição verificados em muitos sistemas de água superficial e subterrânea, e à distribuição desigual de água doce no Planeta, ressaltam a preocupação devida ao problema da escassez (Rebouças, 1999).

As fontes disponíveis de água doce estão se esgotando, o que permite prever um quadro catastrófico para os próximos anos. Por ocasião da Conferência das Nações Unidas sobre o meio ambiente, realizada em 1972 na Suécia, já se previa uma alarmante crise mundial da água (Press & Siever, 1986; Hirata, 2000; Karman, 2000). Na década de 90 confirmou-se que 80 países (representando cerca de 40 % da população mundial) padeciam de grave carência de água, sendo este um dos principais fatores limitantes do desenvolvimento econômico e social (Larsen & Guger, 1997; Terpstra, 1999; Christen, 2000). A região norte da China, por exemplo, enfrentou em 2001 a maior seca desde 1949, afetando 20 milhões de pessoas e 14.5 milhões de cabeças de gado. O governo dos Estados Unidos da América anunciou recentemente que deve iniciar entendimentos para importar água do vizinho Canadá. No Brasil, em algumas regiões, já estão em vigor programas de racionamento, inclusive com o estabelecimento de cotas por habitante (Novaes, 2001). Essa realidade é consideravelmente melhor que a de significativa parcela da população (dezenas de milhões de pessoas), que sobrevive com menos de 5 litros de água por dia (Hirata, 2000; Karman, 2000).

Além da questão da água, atenção também deve ser dada à utilização de recursos energéticos. A utilização da energia tem sido, ao longo da história da humanidade, a base principal das civilizações, tanto que é admitido que o desenvolvimento de um país pode ser aferido pelo seu consumo de energia (Rodrigues, 1975). Desde o uso do trabalho escravo no antigo Egito, passando pela Revolução Industrial impulsionada pelo carvão, até chegar no uso de múltiplas fontes energéticas nos dias atuais, a energia sempre foi e será elemento vital nos assuntos humanos (Willrich, 1978).

Ressalta-se, entretanto, a observação de que, na atualidade, assim como o que acontece com a água, o fornecimento de energia está comprometido, sendo que,

em diversos países (como o Brasil), a implantação de programas de redução de consumo de energia, e também incentivos a estudos referentes a energias alternativas, estão na ordem do dia (Nakicenovic et al., 2000; Martinot, 2000; Martinot, 2001). Assim sendo, além da necessidade de produção de energia, também deve-se atentar para seu uso racional, evitando desperdícios desnecessários, e resultando também redução de custos.

Com vistas a fazer a sua parte, já no ano de 1997, a Universidade de São Paulo lançou o Pura (Programa de uso racional da água), em parceria com a Sabesp, que visou reduzir perdas e implantar um conjunto de ações que promovam a efetiva diminuição do volume mensal da água utilizada nos edifícios da USP. O resultado dessa iniciativa foi de que entre 1998 e 2001 reduziu-se o consumo de água em cerca de 36 % na cidade universitária, onde o consumo mensal atingia 140 mil m³. Mais recentemente, a USP lançou o Purefa (Programa de uso racional de energia e fontes renováveis), projeto que conta com recursos de R\$ 2,2 milhões e pretende implantar medidas de gestão e ações de eficiência energética para reduzir o consumo de energia elétrica e aumentar a participação das fontes alternativas, como a energia solar, o biogás, entre outras. Ressalta-se que o consumo de energia elétrica na Universidade é, de longe, o principal problema quando assunto é custo.

2.3.2 Técnicas de Purificação de Água para Utilização em Laboratórios

Em laboratórios químicos, a água é o solvente mais empregado, uma vez que a utilização de água desionizada de alta pureza é de fundamental importância nos trabalhos de pesquisa, principalmente no preparo de padrões analíticos, carregadores para análise em fluxo e experimentos em casa de vegetação. Dentre os sistemas de tratamento de água para essa finalidade, destacam-se os processos de destilação, osmose reversa e troca-iônica.

O processo convencional de destilação é o mais empregado. Um destilador é um equipamento que evapora e em seguida condensa rapidamente a água a ser purificada, consumindo, porém, grande quantidade de água de refrigeração (média de

15 L L⁻¹ de água produzida) e energia elétrica (0,7 Kw L⁻¹). Esse processo requer cuidados constantes durante a produção e na manutenção dos equipamentos, razões pelas quais seu emprego em laboratórios vem sendo desencorajado (Neves et al., 1998).

A osmose reversa é um processo que promove a separação dos sólidos dissolvidos nas moléculas de água através de membranas poliméricas de acetato de celulose. A água que passa pela membrana é a chamada água recuperada (desmineralizada). Os equipamentos de osmose reversa apresentam desperdícios de água e energia inferiores aos destiladores, com a vantagem de produzir água com qualidade superior, uma vez que a condutividade da água é cerca de 5 vezes menor (Magara et al., 1996).

Ao contrário dos demais processos de purificação de água, o emprego de colunas de resinas trocadoras de íons evita desperdícios de água e energia, sendo ainda favorecido pela simplicidade da técnica, durabilidade das resinas e alta pureza do produto obtido (Abrão, 1972; Bendassolli et. al, 1996). As primeiras resinas sintéticas (copolímeros de estireno e divinilbenzeno) foram desenvolvidas a mais de 60 anos, e na purificação de água a taxa de recuperação pode chegar a 98 % (Cunha, 2002).

Essas vantagens estimularam Bendassoli et al. (1996) a desenvolverem um sistema para atender às necessidades do LIE-CENA/USP, o qual produz um volume de 35 L h⁻¹ de água desmineralizada com as seguintes características: resistividade de 5 a 10 MΩ.cm; condutividade de 0,2 a 0,1 μS cm⁻¹; dureza final de 0,6 mg.dm⁻³ (MgCO₃+ CaCO₃); pH entre 6,8 e 7,4; capacidade produtiva de 2200 L até a saturação; regeneração completa em 8 h.

Entende-se, por fim, que a adoção de alternativas para evitar o desperdício de água e energia em instituições de ensino e pesquisa é essencial, acentuando-se ainda mais quanto maior for a necessidade do uso de água de elevada pureza.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Equipamentos

Os equipamentos disponíveis utilizados para a realização desse trabalho de pesquisa foram:

- espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo 503
- espectrofotômetro Femto modelo 700 Plus
- espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Coleman 295
- espectrômetro de plasma induzido Jarrel-Ash, modelo 975
- analisador elementar de carbono Shimadzu modelo TOC-5000
- balança eletrônica digital marca And, modelo ER-182A (escala 0,0001g)
- balança eletrônica digital marca Filizola modelo BP-15 (com capacidade para 15 Kg e escala 0,1g)
- medidor de pH digital Orion modelo 4260-C15
- medidor de pH digital Testo modelo 230
- autoclave Eletrolab modelo 503
- estufa incubadora BOD Eletrolb modelo 101M
- estufa para secagem e esterilização Fanem modelo 320 SE
- espectrômetro de massas Atlas modelo CH4
- espectrômetro de massas ANCA-SL 20/20 da Europa Scientific
- centrífuga IEC modelo Centra GP-8
- agitador magnético com aquecimento Marconi modelo MA-085

- freezer Eletrolux horizontal modelo H-400
- condutivímetro Testo modelo 240
- chapa aquecedora Marconi modelo MA-038
- estufa com circulação de ar Marconi modelo MA-035
- refrigerador Cônsul modelo Pratices 230
- bomba de vácuo Marconi MA-057
- forno mufla Fornitec modelo F-2
- esterilizador ultravioleta Trojan UVmax
- bomba centrífuga monobloco termoplástica MAXBLOC modelo 07/0-HD em polipropileno
- bomba centrífuga monoestágio Jacuzzi modelo 5LQ-M
- agitadores mecânicos com haste em aço inox Marconi MA-259/E
- microcomputador AMD 950 MHz
- reservatório para estocagem de água de 100 L de capacidade para sanificação com UV em aço inox 304
- sistema para purificação de água Millipore Milli-Q Plus
- filtro prensa Netzch tipo quadro formato 175 x 175 mm
- bomba peristáltica Ação Científica modelo AC 91

3.1.2 Vidrarias

As vidrarias empregadas foram as usuais em laboratórios, compostas de: balões volumétricos; erlenmeyers; provetas; buretas e microburetas; pipetas e micropipetas; frascos para amostragem em vidro e polietileno; placas de Petri; tubos de ensaio; funis de vidro e de Buchner; vidro de relógio; bastões de vidro; entre outras.

3.1.3 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados em reações, procedimentos de regeneração de resinas, tratamento de resíduos gerados e análises químicas de interesse foram:

- ácido sulfúrico Merck p.a.
- ácido sulfúrico Chemco 98 %
- ácido clorídrico Merck p.a.
- ácido clorídrico Chemco 37 %
- ácido fosfórico Merck p.a.
- ácido nítrico Merck p.a.
- hidróxido de sódio QM p.a.
- hidróxido de sódio Solvay 99,9 %
- hidróxido de amônio Merck p.a.
- hidróxido de lítio Panreac p.a.
- EDTA Merck p.a.
- sulfato de amônio enriquecido (0,5 e 2 at%)
- álcool etílico hidratado Candura 92,8 °
- álcool etílico absoluto Merck p.a.
- PCA (plate count Agar) Becton, Dickinson and Company
- fenol Aldrich p.a.
- sulfato ferroso Mallinckrodt p.a.
- cloreto férrico Merck p.a.
- dióxido de titânio Degussa P-25
- peróxido de hidrogênio QM 30 % v/v
- cloreto de amônio Aldrich p.a.
- tetraborato de sódio Merck p.a.
- sulfanilamida Merck p.a.
- n-naftil Merck p.a.
- tiocianato de mercúrio Merck p.a.
- sulfito de sódio Baker p.a.

- bissulfito de sódio Reagen p.a.
- metabissulfito de sódio Synth p.a.
- tiosulfato de sódio Synth p.a.
- nitrato de prata Merck p.a.
- dicromato de potássio Merck p.a.
- alaranjado de metila Merck p.a.
- iodeto de potássio Merck p.a.
- amido Merck p.a.
- permanganato de potássio QM p.a.
- azida sódica Merck p.a.
- diaminobenzidina Merck p.a.
- difenilcarbazida Merck p.a.
- cloroamina-T Merck p.a.
- ácido barbitúrico Merck p.a.
- sulfato de manganês Ecibra 90 %
- dicloroindofenol Aldrich p.a.
- reagente de Folin Aldrich
- selenito de sódio Merck p.a.
- diatomita hyflo super cel
- hidrogênio industrial AGA 99,9 %
- nitrogênio industrial AGA 99,9 %
- argônio industrial AGA 99,9 %
- nitrogênio líquido
- gelo
- gelo seco
- água desionizada
- bulbos de cebola (*Allium cepa*)

3.1.4 Outros Materiais e Produtos

Podem ser ainda relacionados outros materiais e produtos utilizados, a saber:

- resina catiônica Amberjet 1200 Na (tipo forte, grupo funcional sulfônico, capacidade de troca de $2,2 \text{ mmol H}^+ \text{ cm}^{-3}$ resina úmida, malha 20-50 mesh).

- resina aniônica Amberjet 4200 Cl (tipo forte, grupo funcional trimetilamina, capacidade de troca de $1,4 \text{ mmol OH}^- \text{ cm}^{-3}$ resina úmida, malha 20-40 mesh)

- reservatório vertical estacionário construído em resina poliéster isoftálica e revestido com resina estervinílica 411 (capacidades entre 200 e 300 L)

- tanques de aço inoxidável de 2000 L de capacidade com tratamento sanitário para armazenamento de água

- colunas transparentes em acrílico (3 pares de colunas de 5 mm de espessura, 1800 mm de comprimento e 183, 152 e 100 mm de diâmetro interno cada par)

- filtro de água com leito misto de areia Fuzzati

- linhas especiais em vidro e alto vácuo para tratamento de resíduos

- bombonas de 50 e 200 L de capacidade em polietileno para armazenamento de resíduos

- bomba rotativa de polipropileno Verardi modelo RP90

- baldes plásticos de 20 L de capacidade

- bandejas plásticas para secagem de resíduos

- equipamentos de proteção individual (EPI's): óculos apropriados, protetor facial 8", capuz de borracha, luvas de diversos materiais, botas de cano longo, máscaras para gases e vapores orgânicos, jaleco e aventais resistentes a corrosão química

- equipamentos de proteção coletiva (EPC's): extintores adequados, lavadores de olhos e face em forma de pia, chuveiros e capelas especiais com exaustão para manuseio e processamento dos materiais perigosos, acopladas a lavadores de gases (vapores orgânicos e inorgânicos)

- recipientes especiais para armazenamento e transporte de frascos contendo resíduos químicos
- armários especiais para armazenamento de produtos químicos e ou resíduos
- filtro de membrana de 5 μm
- coifa em polipropileno com fechamento lateral
- carrinhos para transporte de resíduos e galões contendo água desionizada
- papel de filtro Framex faixas preta e azul
- filtro de fibra de vidro de 0,45 μm
- régua
- estilete

3.2 Métodos

3.2.1 Inventário e Caracterização do Passivo

Uma das primeiras etapas desenvolvidas esteve relacionada à caracterização do passivo armazenado. Nesse sentido, os volumes de procedência conhecida foram armazenados em bombonas de polietileno de alta densidade e alto peso molecular entre 50 e 200 L de capacidade, enquanto que os frascos sem rotulagem adequada foram identificados individualmente.

Os ensaios de identificação não requerem grande disponibilidade de equipamentos, sendo empregado apenas medidor de pH digital marca ORION modelo 4260-C15 e vidrarias convencionais de laboratório (pipetas, provetas, bastões de vidro, vidros de relógio, entre outras). Os reagentes químicos (p.a.) utilizados nos procedimentos de identificação foram: cloroamina-T; ácido barbitúrico; indicador 2,6-dicloro-indofenol; sulfato de manganês. Outros materiais utilizados foram palitos de cerâmica, fios de cobre, papel de filtro Framex faixa azul e equipamentos de proteção individual (EPI's) e coletiva (EPC's).

No depósito de resíduos químicos do CENA existiam aproximadamente 600 frascos (1L) de procedência desconhecida, sem rotulagem adequada (Figura 2).

Numa primeira etapa, foi realizada a limpeza desses frascos, respeitando as condições necessárias de segurança operacional. Em seguida, esses volumes foram numerados e encaminhados ao Laboratório de Tratamento de Resíduos (LTR-CENA/USP), onde foram realizados testes de identificação, em pequenas alíquotas (< 1 mL) representativas da solução, seguindo alguns dos procedimentos preconizados por Jardim (1998) e descritos na Tabela 1.



Figura 2 – Frascos contendo resíduos químicos de procedência desconhecida, armazenados no depósito de resíduos do CENA/USP.

Tabela 1 – Protocolo para caracterização preliminar de resíduos químicos não identificados (Jardim, 1998).

Verificação	Procedimento
Reatividade com água	Adicionar 1 gota de água e observar formação de chama, gás, ou qualquer outra reação violenta.
Presença de cianetos	Adicionar 1 gota de cloroamina-T e 1 gota de ácido barbitúrico/piridina em 3 gotas de resíduo (coloração avermelhada indica positivo).
pH	Emprega-se papel indicador ou medidor de pH.
Resíduo oxidante	A oxidação de sal de Mn^{2+} (rosa claro) para coloração escura indica que o resíduo é oxidante.
Resíduo redutor	A descoloração de um pedaço de papel umedecido em 2,6-dicloro-indofenol ou azul de metileno indica que o resíduo é redutor.
Inflamabilidade	Dispor um palito de cerâmica em contato com o resíduo, deixar escorrer o excesso e levar à chama.
Presença de halogênios	Colocar um fio de cobre limpo e aquecido em contato com o resíduo e levar à chama (cor verde = teste positivo)

3.2.2 Ativo da Instituição

Os resíduos ativos, gerados em rotina nos laboratórios da instituição, variam com o decorrer do tempo, uma vez que novas metodologias são rotineiramente implementadas em substituição a outras. Desse modo, faz-se necessária uma freqüente atualização dos volumes e diversidade de resíduos gerados.

Foi então realizado um detalhado levantamento do ativo, contando com o auxílio dos funcionários dos laboratórios participantes do PGR, sendo os dados disponibilizados em página da rede (intra e internet). Esse levantamento permitiu identificar alguns resíduos que mereceriam atenção especial imediata, para os quais dever-se-iam estabelecer métodos de tratamento e ou reaproveitamento.

3.2.3 Métodos Desenvolvidos e/ou Implementados

3.2.3.1 Reciclagem de Cobre

As determinações isotópicas de N, C e S por espectrometria de massas, em amostras orgânicas e inorgânicas, têm sido facilitadas com o surgimento, a partir da década de 80 (Barrie & Prosser, 1996), de sistemas de preparo de amostras automatizados, controlados por meio de programas de computador integrados ao processo analítico elementar, que estabelecem a razão isotópica através da técnica de espectrometria de massas (ANCA, Europa Scientific, Crewe, UK).

Uma das principais etapas do método automatizado empregado no CENA envolve um sistema de redução, onde são consumidas grandes quantidades de cobre metálico (Cu^0), que é oxidado a Cu^{2+} (CuO) durante o processo analítico (espectrômetros ANCA-SL 20/20 da Europa Scientific da Inglaterra e Finnigan Mat Delta Plus com analisador elementar Carlo Erba 1110 de Bremmer Alemanha).

Os laboratórios de Isótopos Estáveis e Ecologia Isotópica do CENA realizam cerca de 20.000 determinações elementares e isotópicas anualmente, consumindo aproximadamente 12 kg de cobre metálico. O preço do produto importado é da ordem de US\$ 400,00 por kg de Cu^0 . Entretanto, além da questão econômica, a questão ambiental também deve ser considerada, uma vez que o cobre, apesar de ser um elemento traço essencial à vida em todos os níveis, fazendo parte da construção de enzimas como a citocromooxidase, e interface na síntese de proteínas, pode causar grandes danos à biota quando seus níveis naturais são excedidos (Bragança, 1992), não devendo ser despejado sem critérios no ambiente.

No sistema automatizado (Barrie & Prosser, 1996), os produtos da combustão (CO_2 , N_2 , NO_x e H_2O), auxiliados por um pulso O_2 , são conduzidos para o sistema de redução, composto por um tubo de quartzo, num forno à 600 °C, contendo cobre metálico (Cu^0 – Microanalysis – Ref. B1083, 4 x 0,5 mm). Nesse sistema, os óxidos de nitrogênio são reduzidos à N_2 , sendo retido o excesso de O_2

utilizado na combustão da amostra, ocorrendo a oxidação do cobre metálico a óxido de cobre (CuO).

O momento da retirada do cobre oxidado do tubo de redução, após oxidação de aproximadamente 90 % da massa de cobre inicialmente adicionada, é dado pelo aparecimento do pico de massa 30, referente ao NO no espectro de massas, ou por avaliação visual. Com a saturação da coluna de cobre, os óxidos de nitrogênio (principalmente NO) não são mais convertidos a N₂, interferindo na massa 30 do espectro, resultando em erros analíticos.

Após o processo de oxidação do cobre metálico, o tubo de quartzo é retirado do interior do forno de redução e o óxido de cobre pesado e posteriormente peneirado com 0,5 e 0,149 mm de crivo, respectivamente. A massa de óxido de cobre que passa pelas duas peneiras (MP) é descartada (depósito de resíduos sólidos) devido à reduzida granulometria. O óxido de cobre que fica retido nas peneiras (MR) é levado à linha de alto vácuo para recuperação do cobre metálico reduzido (Cu⁰), sob fluxo de H₂ à temperatura de 450 °C, conforme observado na Figura 3.

Inicialmente, o óxido de cobre (CuO) é transferido para um tubo de vidro (borossilicato – diâmetro de 18mm) em formato de U. Na seqüência, o tubo em U é introduzido no interior do forno (F1), por um orifício central medindo 25 mm de diâmetro. Após a evacuação do sistema (0,1 mmHg) e a temperatura no interior do forno atingir cerca de 450 °C, é iniciada a passagem de H₂ pelo sistema de vácuo. O H₂, obtido de um cilindro de 9 m³ (gás comercial), é transferido para um balão especial de latex (aproximadamente 2 L).

O H₂, em contato com o óxido de cobre à temperatura de 450 °C, da origem a formação de água, reduzindo o cobre à forma metálica (Cu⁰). O volume de H₂ utilizado em cada batelada é função da quantidade de óxido de cobre, bem como do seu estado oxidativo (mistura de CuO + Cu⁰).

A água produzida na reação (MH₂O) é retida em uma armadilha de gelo seco e etanol (CO₂(s) + C₂H₅OH), à temperatura de aproximadamente -73 °C, conforme observado na linha de alto vácuo (Figura 3). Por segurança, uma segunda armadilha criogênica contendo nitrogênio líquido (-196 °C) é conectada na seqüência da linha

de vácuo. A reação é realizada com bombeamento constante utilizando-se uma bomba mecânica de vácuo, protegida por uma armadilha de nitrogênio líquido.



Figura 3 – Linha especial de alto vácuo para reciclagem de cobre, sendo: A) forno a 450 °C ; B) armadilha de gelo seco e etanol a -73 °C; C) armadilha de nitrogênio líquido à -196 °C; e D) balão de hidrogênio gasoso.

Ao término do processo de redução do cobre, o sistema de aquecimento do forno é desligado e após atingir a temperatura ambiente, é introduzida uma atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio no interior do tubo contendo cobre metálico, com o objetivo de evitar uma possível oxidação. A seguir, o cobre metálico é transferido para um tubo de vidro de borossilicato (280 x 26 mm), previamente pesado, sendo na seqüência determinada a massa do metal (MCu^0). Finalmente, o tubo contendo o cobre metálico é levado a linha de vácuo, onde procede-se a evacuação da atmosfera contendo O_2 e é introduzido nitrogênio ou argônio gasoso no interior do tubo, sendo lacrado em chama, completando o 1º ciclo de recuperação.

Após a utilização do cobre (obtido no 1º ciclo) no analisador elementar e posterior oxidação, o mesmo procedimento de redução é efetuado (2º ciclo). Foram ainda efetuados testes de recuperação até o 3º ciclo de reutilização.

3.2.3.2 Recuperação de Bromo

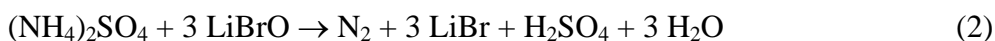
Durante a implantação do PGR, identificou-se que um dos resíduos químicos produzidos em rotina é uma solução residual contendo bromo, nas espécies brometo e hipobromito, em meio alcalino (LiOH). A referida solução é resultante da etapa de oxidação de espécies nitrogenadas a N₂ no procedimento de determinação de ¹⁵N proposto por Rittenberg (1946).

Quando inalado ou ingerido, o bromo é um halogênio extremamente tóxico, podendo causar edema pulmonar (Manahan, 1992). Por outro lado, no estado líquido, possui significativo valor agregado. Por essas razões, um sistema especial, em vidro, foi desenvolvido para uso na recuperação do bromo presente em soluções residuais. O procedimento adotado objetivou, após a acidificação da solução residual e conseqüente liberação do bromo na forma Br₂, produzir novamente solução 100 g L⁻¹ de Br₂ em LiOH 10% m/v (solução empregada na determinação de ¹⁵N).

A solução empregada na determinação isotópica de ¹⁵N é representada pela seguinte Equação (1)

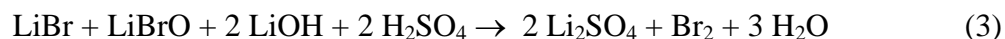


Entretanto, o LiOH na solução encontra-se em excesso para evitar a volatilização de Br₂ em meio ácido (Markzenko, 1986). No procedimento analítico na qual é empregada, essa solução é responsável pela conversão de espécies nitrogenadas a N₂ segundo a reação (Equação 2)



Após o procedimento analítico, a solução empregada (2 mL) é retirada do tubo em U da linha de vácuo através de lavagem (diluição 1 + 4) com água desionizada.

Visando recuperar o bromo contido nessa solução residual (concentração aproximada de 20 g L^{-1} de Br_2), construiu-se o sistema apresentado na Figura 4. Nesse sistema, a solução residual alcalina é acidificada de acordo com a Equação 3.



O Br_2 liberado é arrastado através de fluxo de N_2 até recipiente contendo a solução de LiOH 10% m/v à fim de promover reação estequiométrica (referente à equação 1).

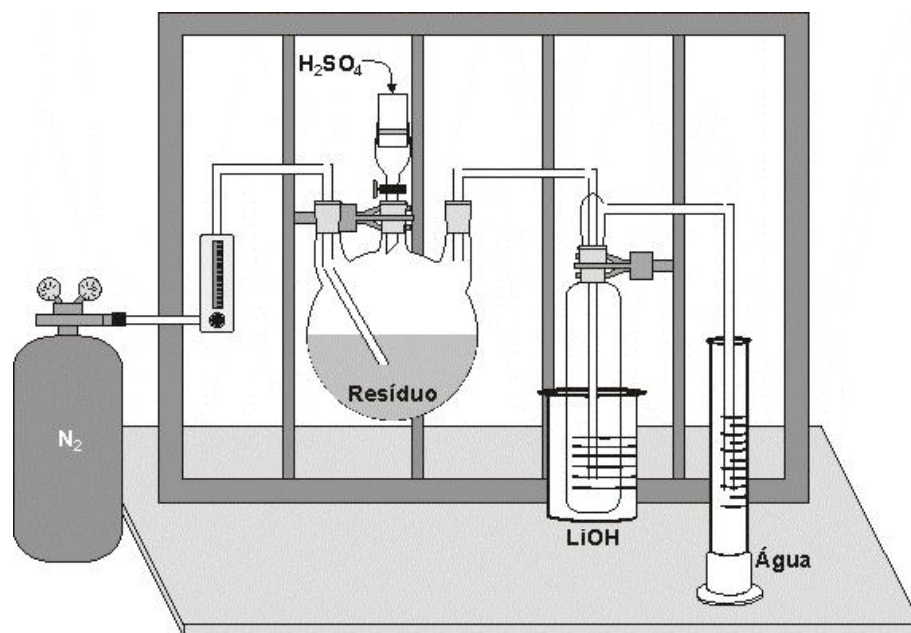


Figura 4 – Linha de recuperação de bromo especialmente construída, dotada de cilindro de nitrogênio (gás de arraste), fluxômetro (0 a 3 L min^{-1}), balão de reação (2 L), funil de adição, “trap” (400 mL) em vidro para retenção do Br_2 , proveta (500 mL), conexões em vidro com ponta porosa, mangueiras em silicone, garras e suporte.

Para se avaliar as condições operacionais da linha de recuperação de bromo, foram realizados ensaios para verificação do fluxo ideal de gás de arraste (0.5, 1 e 2 L min⁻¹), tempo de reação, acidificação necessária do meio e eficiência da recuperação.

As concentrações de Br₂ das soluções residuais e recuperadas foram quantificadas seguindo a metodologia preconizada por Creitz (1965), empregando espectrofotômetro Perkin-Elmer Coleman 295. Foram também realizadas determinações isotópicas de ¹⁵N, no espectrômetro de massas ATLAS MAT modelo CH4, comparando o produto recuperado à solução (reagente p.a.) utilizada em rotina.

O resíduo ácido resultante do procedimento de recuperação de bromo foi neutralizado com solução de NaOH 10 mol L⁻¹ e diluído antes de ser descartado.

Por fim, considerando-se que no período de um ano são realizadas 5000 determinações na instituição, gerando 50 L de solução residual, foi possível estabelecer um balanço de custos atestando a viabilidade do sistema dimensionado.

3.2.3.3 Tratamento de Cromo

Soluções residuais contendo cromo geradas em rotina nos laboratórios, bem como armazenadas no depósito de resíduos passivos, foram tratadas por processo de precipitação química. É importante frisar que a técnica de remoção de cromo a ser adotada deve respeitar os recursos técnicos disponíveis e as particularidades de cada resíduo, e que, na literatura, encontram-se várias técnicas de tratamento, dentre as quais destacam-se: a precipitação química (Lunn & Sansone, 1989), a retenção em resinas de troca iônica (Tenório & Espinosa, 2001), a absorção em carvão ativado (Landrigan & Hallowell, 1975), a remoção por leveduras (Menezes et al., 1998), e outros como redução eletroquímica, osmose reversa e extração por solventes (Nriagu & Nieboer, 1988).

Os resíduos identificados nos laboratórios e depósito de resíduos do CENA são: a) solução residual gerada no procedimento de determinação de biomassa C em material vegetal - solução extremamente ácida, contendo entre 100 e 500 mg L⁻¹ de Cr total, resultante de metodologia titulométrica (Vance et al., 1987) empregada em

rotina no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental; b) solução sulfocrômica residual - solução ácida utilizada na lavagem de materiais de laboratório, contendo até 18 g L^{-1} de Cr total; c) solução de dicromato de potássio - solução preparada para uso em procedimentos analíticos (resíduo passivo) contendo até 100 g L^{-1} de Cr total; d) solução residual gerada no procedimento FIA (análise por injeção em fluxo) de determinação de bromo em aminoácidos - solução contendo aproximadamente 2 g L^{-1} de Cr total, resultante de metodologia em desenvolvimento no Laboratório de Química Analítica do CENA/USP.

A metodologia empregada para o tratamento de cromo nas soluções supracitadas foi sugerida por Lunn & Sansone (1989). O princípio baseia-se na redução de Cr (VI), que é um oxidante, para Cr (III), usando metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), seguido de neutralização com hidróxido de sódio ou magnésio (NaOH ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Nos ensaios realizados, a eficiência da remoção de cromo após redução com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foi comparada à obtida com dois outros reagentes sulfurosos: o bissulfito de sódio (NaHSO_3) e o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Foram empregados inicialmente 3 g de cada reagente para tratamento de 1 g de Cr total nas soluções residuais. Para verificar a presença de Cr VI após a adição do redutor e agitação por 1 hora, promoveu-se a reação entre algumas gotas da solução tratada e igual volume de solução de KI 10 g L^{-1} . O surgimento de coloração escura indica presença de Cr VI, havendo então a necessidade de se adicionar mais reagente redutor até que o resultado do teste seja negativo.

Na etapa de neutralização das soluções residuais tratadas, empregou-se solução 18 mol L^{-1} de NaOH , ao invés da outra base sugerida ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), devido à maior disponibilidade deste reagente em grau técnico na instituição (redução de custo). O pH das soluções tratadas foi ajustado para valores entre 9 e 10, e as soluções deixadas decantar por 24 h.

Após o período, o sobrenadante foi sifonado e o restante do volume filtrado em papel de filtro de filtração rápida. A solução tratada foi analisada quanto à presença de Cr empregando a metodologia espectrofotométrica da difenilcarbazida (APHA, 1985).

Em virtude do volume de resíduos contendo cromo gerado nos laboratórios do CENA/USP ser elevado (50 L mês^{-1}), adquiriu-se um filtro prensa Netzch tipo quadro formato $175 \times 175 \text{ mm}$ (Figura 5) para auxiliar no tratamento desta e de outras soluções residuais contendo metais pesados, onde a precipitação química é o procedimento para tratamento mais adequado. Nesses procedimentos, utilizou-se de um auxiliar de filtração, a diatomita (Hyflo Super Cel), para perfazer uma pré-capa junto à lona de filtro, evitando a passagem de material precipitado.

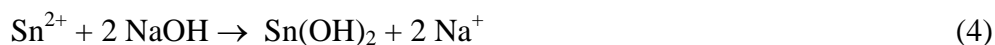


Figura 5 – Filtro prensa Netzch tipo quadro formato $175 \times 175 \text{ mm}$, acoplado em reservatório em resina dotado de agitador mecânico com haste em aço inox, empregado na filtração de metais pesados precipitados em soluções residuais.

3.2.3.4 Tratamento de Estanho

Em análises químicas para determinação de Hg em digeridos de materiais biológico e vegetal, são gerados no CENA/USP em média 50 L mês⁻¹ de solução residual ácida contendo cloreto estanoso, proveniente da clássica reação de vapor frio, onde esse reagente é responsável pela redução do Hg a Hg⁰ (Bartlett & McNabb, 1947). O estanho (Sn), presente em concentração elevada (aproximadamente 0,5 % m/v) nesse resíduo, embora seja um metal pesado, ocorre na natureza, sobretudo, na forma de SnO₂, um composto insolúvel no pH fisiológico e, portanto, praticamente não tóxico (Greenwood & Earnshaw, 1984). Entretanto, a proliferação de sua utilização como biocida, na forma de compostos organoestânicos, vêm ocasionando problemas ecológicos significativos nos últimos anos (Filgueiras, 1998). É relatado na literatura que o uso desordenado de compostos tóxicos triorganoestânicos como película protetora do casco de embarcações, para prevenir o crescimento de colônias de moluscos, tem resultado em sérios problemas ambientais sobre a população de animais marinhos em geral (Wardell & Spencer, 1994).

Embora os metais pesados (como o Sn) não possam ser destruídos, eles podem ser removidos de soluções aquosas utilizando resinas de troca iônica ou por precipitação, ou seja, promovendo-se sensível redução no volume de resíduos gerado (Lunn & Sansone, 1994). Para o tratamento da solução residual contendo Sn gerada em rotina e armazenada no depósito de resíduos da Instituição, totalizando um volume de mais de 500 L de resíduos, adicionou-se solução de NaOH 18 mol L⁻¹ em amostras (triplicatas) de 1 L de resíduos coletados em bombonas, armazenadas no depósito da Instituição, até que o pH fosse elevado para aproximadamente 8,0. A reação química envolvida nesse procedimento é representada na Equação 4.



Após essa etapa, o precipitado foi filtrado em papel para filtração rápida e a concentração de Sn no sobrenadante determinada através da técnica de espectrometria de emissão atômica (Giné Rosias, 1995).

3.2.3.5 Tratamento de Selênio

Dependendo da concentração em que se faz presente, o selênio (Se) é elemento essencial ou tóxico para homens e animais. A essencialidade, reconhecida a mais de meio século (Schwarz & Foltz, 1957), está relacionada à sua associação com proteínas, originando as chamadas selenoproteínas (Standtman, 1991). Quando em excesso, pode ser responsável por cardiomiopatias, distrofia muscular e desordens na reprodução em várias espécies animais. A quantidade encontrada no sangue humano é da ordem 100 ng mL^{-1} , mas isso pode variar em função da idade, fatores médicos e região na qual o indivíduo vive (Aleixo et al., 2000). A toxicidade crônica de Se em humanos resulta em uma doença conhecida como selenose, caracterizada pela queda de cabelos e unhas, problemas gastrointestinais e relativos ao sistema nervoso, entre outros efeitos (Yang et al., 1983; Goldhaber, 2003).

O Se é bastante empregado em processos industriais (produção de retificadores, fotômetros, semi-condutores, entre outros), e seus compostos podem resultar em sérios problemas ambientais caso seja descartado indevidamente (Lavorenti, 1981; Manahan, 1994). Há na literatura relatos de problemas ambientais ocasionados pela presença deste elemento no ambiente aquático (Pelletier, 1986; Grimalt et al., 1999; Hoffman, 2002). Assim sendo, ações devem ser adotadas para se evitar o descarte de soluções residuais contendo Se para o ambiente. O Conselho Nacional do Meio Ambiente preconiza como limite máximo para descarte na forma de efluente $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de selênio (Brasil, 1986).

No depósito de resíduos do CENA/USP havia aproximadamente 1 tonelada de soluções residuais contendo Se ($1 \text{ a } 16 \text{ mg L}^{-1}$), nas formas de selenito e selenato de sódio, provenientes de experimentação de cultivos de peixes, em pesquisa desenvolvida em parceria com o Instituto de Pesca da Secretaria da Agricultura e

Abastecimento do Estado de São Paulo, fomentado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo Fapesp n° 00/14460-3). Como essa concentração é elevada para o descarte no ambiente, e relativamente baixa para realização de precipitação química do Se (Afonso et al., 2003), optou-se por testar a possibilidade de concentrar esses ânions em sistema composto por uma coluna em PVC e acrílico de 700 mm de altura e 52 mm de diâmetro contendo resina aniônica Amberjet 4200 Cl.

No procedimento, após as resinas serem carregadas à forma R-OH com solução de NaOH 2 mol L⁻¹, e eliminado o excesso da base com água desionizada, fluiu-se no sistema a solução residual contendo Se e o volume foi armazenado para análise. Após a saturação da resina, o Se retido nos sítios ativos da resina é então eluído com solução de NaOH 2 mol L⁻¹, formando novamente Na₂SeO₃, havendo assim uma redução no volume e o conseqüente aumento da concentração de Se.

Para isso, anteriormente ao tratamento do volume armazenado, optou-se por preparar em laboratório soluções (5 L) contendo 1 e 10 mg L⁻¹ de Se (na forma de Na₂SeO₃), as quais fluíram pela coluna de resina, sendo coletado o volume efluente a cada 1 L para a realização das análises de interesse. Posteriormente, promoveu-se a eluição do SeO₃²⁻ dos sítios ativos da resina com solução de NaOH 2 mol L⁻¹, e obteve-se então, no volume eluído, uma solução concentrada em Se, a ser empregada em teste de redução do Se na presença de metabissulfito de sódio (Vogel, 1981; Afonso et al., 2003).

A quantificação do Se no resíduo foi realizada através das metodologias da colorimetria empregando o reagente diaminobenzidina, que em contato com o Se origina coloração amarelada, sendo a absorbância aferida após 55 min de reação à 348 nm (Hoste & Gillis, 1955), e também da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (Bulska & Pyrzynska, 1997).

3.2.3.6 Tratamento de Fenol

Desde 1976, a Environmental Protection Agency (EPA) já considerava o fenol como uma importante classe de contaminante orgânico, devido à sua elevada toxicidade, persistência e bioacumulação nos organismos aquáticos, enfatizando a preocupação e estimulando a minimização e tratamento de resíduos contendo esse composto (Keith & Telliard, 1979). O composto e seus derivados são frequentemente encontrados em efluentes de vários processos industriais: mineração de carvão, refino de petróleo, produção de fármacos, siderurgia, entre outros (Bevilaqua et al., 2002).

Dentre os possíveis efeitos tóxicos ocasionados pelo fenol, predominam aqueles relacionados ao sistema nervoso central, podendo ainda ocorrer severos distúrbios gastrintestinais, mau funcionamento renal, problemas circulatórios, edemas pulmonares, entre outros (Manahan, 1994).

No CENA/USP, os resíduos fenólicos representam o principal passivo armazenado no depósito da Instituição, tendo sido gerado sobretudo em procedimento analítico utilizado no Laboratório de Química Analítica, em metodologia para determinação de amônio em águas e digeridos de materiais vegetais. Neste volume, a concentração de fenol na solução é elevada (2 g L^{-1}), e ainda há outros metais presentes em quantidades significativas na solução residual, como Hg (até 0,3 % m/v) e Fe (até 0,2 % m/v), o que pode dificultar o estabelecimento de procedimentos para o tratamento desse resíduo. Atualmente, resíduos fenólicos ainda são gerados no Laboratório de Biologia Molecular do CENA/USP (ativo), mas a concentração de fenol dessa solução residual é mais baixa (aproximadamente 100 mg L^{-1}).

Entre os processos de descontaminação que estão sendo desenvolvidos nos últimos anos, optou-se por utilizar os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que têm despertado interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (Alberici et al., 1995; Nogueira & Jardim, 1998). Os POAs são baseados na formação de um radical hidroxila (OH^\bullet), que é capaz de reagir com uma grande variedade de compostos, promovendo mineralização para substâncias inócuas como CO_2 e água. Eles dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde o radical hidroxila é gerado com ou

sem irradiação ultravioleta, conforme apresentado na Tabela 2. Entre esses, destacam-se os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, reação de Fenton ou foto-Fenton (decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido) e semicondutores como TiO_2 (fotocatálise heterogênea).

Tabela 2 – Sistemas de tratamento através de Processos Oxidativos Avançados

Homogêneos		Heterogêneos	
<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>	<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	TiO_2/UV	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
VUV			

Para se estabelecer uma metodologia adequada para o tratamento de uma solução residual contendo fenol, optou-se por preparar em laboratório solução padrão de fenol (100 mg L^{-1} de fenol), à partir do reagente grau analítico (p.a.). Os procedimentos testados foram os que seguem:

a) Ensaio 1 (E1) – a 100 mL de solução padrão de fenol, adicionaram-se 10 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 200 μL de H_2O_2 30 % m/v, sob agitação constante, por três horas, e retiraram-se alíquotas para análises em intervalos de 30 min, sendo estas mantidas sob refrigeração constante (4°C).

b) Ensaio 2 (E2) – a 100 mL de solução padrão de fenol, adicionaram-se 10 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 200 μL de H_2O_2 30 % m/v, sob agitação constante, por três horas, e retiraram-se alíquotas para análises em intervalos de 30 min, sendo estas mantidas sob refrigeração constante (4°C).

c) Ensaio 3 (E3) – a 500 mL de solução padrão de fenol, adicionaram-se 1000 μL de H_2O_2 30 % m/v, sob agitação constante, recirculando em sistema dotado de lâmpada UV de 400 watts, especialmente desenvolvido para essa finalidade (Figura 6), por três horas, e retiraram-se alíquotas para análises em intervalos de 30 min, sendo estas mantidas sob refrigeração constante (4°C).

d) Ensaio 4 (E4) – a 500 mL de solução padrão de fenol, adicionaram-se 50 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1000 μL de H_2O_2 30 % m/v, sob agitação constante, recirculando (vazão = 50 mL min^{-1}) em sistema dotado de lâmpada UV de 400 watts, por três horas, e retiraram-se alíquotas para análise em intervalos de 30 min, sendo estas mantidas sob refrigeração constante (4°C).

e) Ensaio 5 (E5) – a 500 mL de solução padrão de fenol, adicionaram-se 50 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1000 μL de H_2O_2 30 % m/v, sob agitação constante, recirculando (vazão = 50 mL min^{-1}) em sistema dotado de lâmpada UV de 400 watts, por três horas, e retiraram-se alíquotas para análises em intervalos de 30 min, sendo estas mantidas sob refrigeração constante (4°C).

f) Ensaio 6 (E6) – a 500 mL de solução padrão de fenol, adicionou-se 1 g de TiO_2 P25 (produzido pela Degussa), sob agitação constante, recirculando (vazão = 50 mL min^{-1}) em sistema dotado de lâmpada UV de 400 watts, por três horas, e retiraram-se alíquotas para análises em intervalos de 30 min, sendo estas filtradas e mantidas sob refrigeração constante (4°C).

g) Ensaio 7 (E7) – a 500 mL de solução padrão de fenol, adicionaram-se 1 g de TiO_2 P25 (produzido pela Degussa) e 1000 μL de H_2O_2 30 % m/v, sob agitação constante, recirculando (vazão = 50 mL min^{-1}) em sistema dotado de lâmpada UV de 400 watts, por três horas, e retiraram-se alíquotas para análise em intervalos de 30 min, sendo estas filtradas e mantidas sob refrigeração constante (4°C).

h) Ensaio 8 (E8) – a 500 mL de solução padrão de fenol, adicionou-se 1 g de TiO_2 P25 (produzido pela Degussa), 50 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1000 μL de H_2O_2 30 % m/v, sob agitação constante, recirculando (vazão = 50 mL min^{-1}) em sistema dotado de lâmpada UV de 400 watts, por três horas, e retiraram-se alíquotas para análise em intervalos de 30 min, sendo estas filtradas e mantidas sob refrigeração constante (4°C).

i) Ensaio 9 (E9) – a 500 mL de solução padrão de fenol, adicionaram-se 1 g de TiO_2 P25 (produzido pela Degussa), 50 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1000 μL de H_2O_2 30 % m/v, sob agitação constante, recirculando (vazão = 50 mL min^{-1}) em sistema dotado de lâmpada UV de 400 watts, por três horas, e retiraram-se alíquotas para

análise em intervalos de 30 min, sendo estas filtradas e mantidas sob refrigeração constante (4 °C).

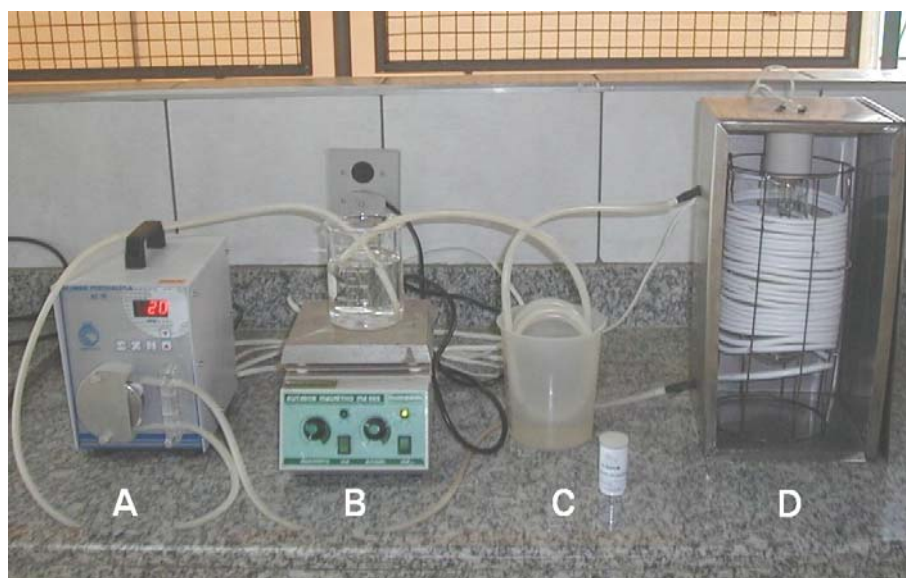


Figura 6 – Sistema para tratamento de soluções residuais contendo fenol composto de: A) bomba peristáltica; B) sistema de agitação; C) unidade de resfriamento; e D) caixa em aço inox contendo lâmpada UV de 400 watts, envolta por tubo em Teflon (PTFE).

As análises para verificação da eficiência das metodologias testadas foram realizadas utilizando-se da reação entre o fenol e o Reagente de Folin-Ciocalteu (Box, 1983). O procedimento consiste na adição de 10 mL da amostra de interesse, 1,5 mL de solução 200 g L^{-1} de carbonato de sódio e 0,5 mL do Reagente Folin-Ciocalteu. Após a agitação da mistura, aguarda-se 60 min e efetua-se leitura espectrofotométrica a 750 nm.

Posteriormente à definição da forma de tratamento mais adequada, testou-se também a eficiência quando elevada em 10 e 100 vezes a concentração da solução residual contendo fenol, bem como em amostra real estocada.

3.2.3.6.1 Teste de Toxicidade Empregando Solução Residual Contendo Fenol Antes e Após o Tratamento

Após o estabelecimento da melhor condição de tratamento para esse resíduo, foram realizados ensaios para se verificar a toxicidade do resíduo tratado. Dessa forma, o resíduo foi avaliado como se fosse um efluente a ser lançado num corpo d'água, o que se assemelha ao trabalho que vem sendo desenvolvido no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP (Monteiro et al., 2000), o qual aborda testes de toxicidade em efluentes de indústrias têxteis.

O teste toxicológico realizado avaliou a toxicidade aguda de um resíduo contendo 100 mg L^{-1} de fenol anterior e posteriormente ao tratamento, em bulbos de cebola (*Allium cepa*). Este é um bioensaio (72h) semi-estático de avaliação dos efeitos fitotóxicos no qual se quantifica a inibição média do crescimento das raízes do bulbo (Fiskejö, 1988; Ribeiro, 1999). Nesses ensaios, empregaram-se séries de 6 concentrações, nas diluições 1:1, 1:3, 1:9, 1:27, 1:81 e 1:243, tanto da solução residual quanto do resíduo tratado, a fim de se aferir a CE/CI50 (concentração que proporciona 50% de efeito de inibição). Para isso, foram selecionadas cebolas de tamanhos aproximados (8 g), sendo que, para cada série, prepararam-se 7 repetições. Cada bulbo foi alocado em um tubo de capacidade de 40 mL, sendo o volume renovado a cada 24 h. Como controle, elegeu-se a água de uma mina (afloramento) existente nas dependências da Esalq. Ressalte-se que a solução residual de fenol 100 mg L^{-1} a ser tratada foi preparada utilizando essa mesma água para diluição, mantendo assim constante a concentração de minerais em todos os tratamentos. As características físico-químicas da água de diluição foram determinadas (Apha, 1985). O cálculo da CE/CI50 (concentração que proporciona 50% de efeito de inibição) foi realizado empregando o método das médias móveis.

3.2.3.7 Recuperação de Prata

A prata (Ag) é um elemento traço de ocorrência natural e que é muito empregado em indústrias de fotografia e imagem, bem como em eletro-eletrônicos de um modo geral. Essa acentuada utilização implica na descarga desse metal para o ambiente, o que representa risco para organismos aquáticos e terrestres (Purcell & Peters, 1998). Essa preocupação se justifica pelo seu reconhecido potencial tóxico quando despejada sem critérios no ambiente (Lima et al., 1982; Gorsuch & Klaine, 1998). Ressalta-se que o despejo de Ag na forma de resíduo representa também um prejuízo financeiro, uma vez que esse metal possui significativo valor agregado. Deve-se ainda mencionar que a Ag é um dos exemplos de metais com risco de escassez, recebendo inclusive atenção dos órgãos de comunicação (Skinner, 1970; Felleberg, 1980).

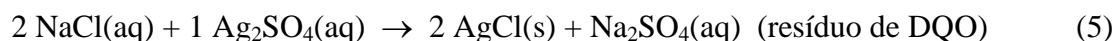
Procedimentos para a recuperação de prata em rejeitos de laboratório e em chapas radiográficas, filmes e papéis fotográficos, são apresentados na literatura (Oliveira et al., 1983; Sobral & Granato, 1984; Martins & Abrão, 2000). Nesses procedimentos, os materiais (filmes, chapas ou papéis) são imersos em solução ácida contendo tiouréia, à temperatura ambiente. A prata e seus sais são solubilizados formando o complexo $[Ag(tu)]^+$. Em seguida, eleva-se o pH do meio com NaOH (7,0-8,0), formando-se precipitado de AgS. Essa solução é filtrada e o precipitado calcinado para obtenção da prata metálica.

Dentro do contexto supra citado, são empregadas em rotina nos laboratórios de pesquisa do CENA/USP as seguintes metodologias que geram como resíduo solução contendo Ag: a metodologia clássica de análise de DQO (Golterman et al., 1978), comumente empregada em laboratórios de limnologia; um método de análise de proteínas em plantas (Blum et al., 1987); e uma outra metodologia de determinação de sulfeto volátil ácido (SVA) em sedimentos (Di Toro et al., 1990). No trabalho, foi ainda avaliada a reciclagem de prata (resíduo sólido) proveniente do processo de oxidação de S-orgânico a S-Sulfato na determinação do teor de S e % em átomos de ^{34}S em amostras vegetais (Carneiro Júnior, 1998). Assim sendo, objetivou-

se a recuperação da prata, tanto das soluções residuais quanto no resíduo sólido, na forma de Ag_2O , e sua reutilização foi avaliada no próprio método de oxidação de S-orgânico a S-SO_4^{2-} (Carneiro Júnior, 1998)

3.2.3.7.1 Resíduos Líquidos Contendo Ag

Para a recuperação da Ag das soluções residuais, ensaios foram realizados em triplicatas, empregando-se volumes de 1000 mL. A Figura 7 apresenta o fluxograma do processo, sendo a prata recuperada na forma de Ag_2O . No procedimento adotado, utilizou-se como agente precipitante uma solução saturada de NaCl (200 g L^{-1}), ocorrendo as reações representadas nas Equações 5 e 6:



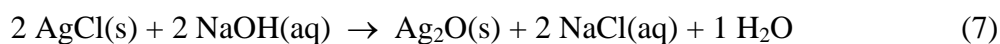
onde: (aq) e (s) representam as fases aquosa e sólida, respectivamente.

A baixa solubilidade do AgCl ($K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$) favorece a precipitação desse composto, permanecendo na fração sobrenadante outras impurezas, como o Hg^{2+} (determinação de DQO), cuja solubilidade (elevada, 69 g L^{-1} de HgCl_2) excede em cerca de 40 vezes a sua concentração teórica na solução residual (Quagliano, 1973). Deve-se ressaltar, entretanto, que a adição de excesso de NaCl pode solubilizar o precipitado, devido à formação de complexos entre o cloro e a prata (AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}). Outros compostos presentes na fração líquida residual gerada nesse procedimento são: NaNO_3 , Na_2SO_4 e formaldeído, este último gerado na metodologia de análise de proteínas.

Na separação quantitativa do precipitado de AgCl empregou-se centrifuga Beckman modelo J2-HS, e após essa etapa, o precipitado foi separado (separação do sobrenadante) e lavado com água e ácido nítrico na proporção de 100:1 para remoção

de possíveis impurezas que poderiam estar adsorvidas nas partículas de AgCl. A separação do precipitado também pôde ser realizada após repouso de 24 h, procedendo-se na seqüência a separação da fase líquida. Ressalta-se que a solução de lavagem foi estocada para ser posteriormente introduzida em outro volume residual a ser processado.

Ao precipitado de AgCl, adicionou-se solução de NaOH 5 mol L⁻¹, promovendo-se a reação descrita na Equação 7:



A adição da base foi realizada em sistema com constante agitação e aquecimento até a ebulição. Após essa etapa, efetuaram-se lavagens sucessivas com água desionizada, seguidas de centrifugação, sendo as soluções sobrenadantes (contendo NaOH) acondicionadas para posterior utilização em outros procedimentos de tratamento de resíduos (por exemplo, precipitação de metais pesados ou neutralização de soluções residuais ácidas).

Para se garantir a eficiência do processo, efetuou-se nova adição de NaOH e as subseqüentes etapas de lavagem. Por fim, a secagem foi realizada em estufa ventilada a 60 °C.

A eficiência da metodologia proposta foi avaliada, primeiramente, comparando-se a massa de Ag₂O produzida em relação à massa teórica possível de se obter. Em seguida, a qualidade do Ag₂O obtido foi aferida empregando-se esse composto recuperado e Ag₂O Sigma p.a. na determinação de S-total e ³⁴S (% átomos) em amostras vegetais, na qual esse reagente é empregado para conversão de S-orgânico para S-sulfato (Carneiro Júnior, 1998). A validação foi realizada empregando-se amostras vegetais padrão (amostras do Programa de Controle Qualidade de amostras de plantas - referente ao ano 1996/1997), aplicando-se o teste t pareado à nível de significância de 1 % de probabilidade.

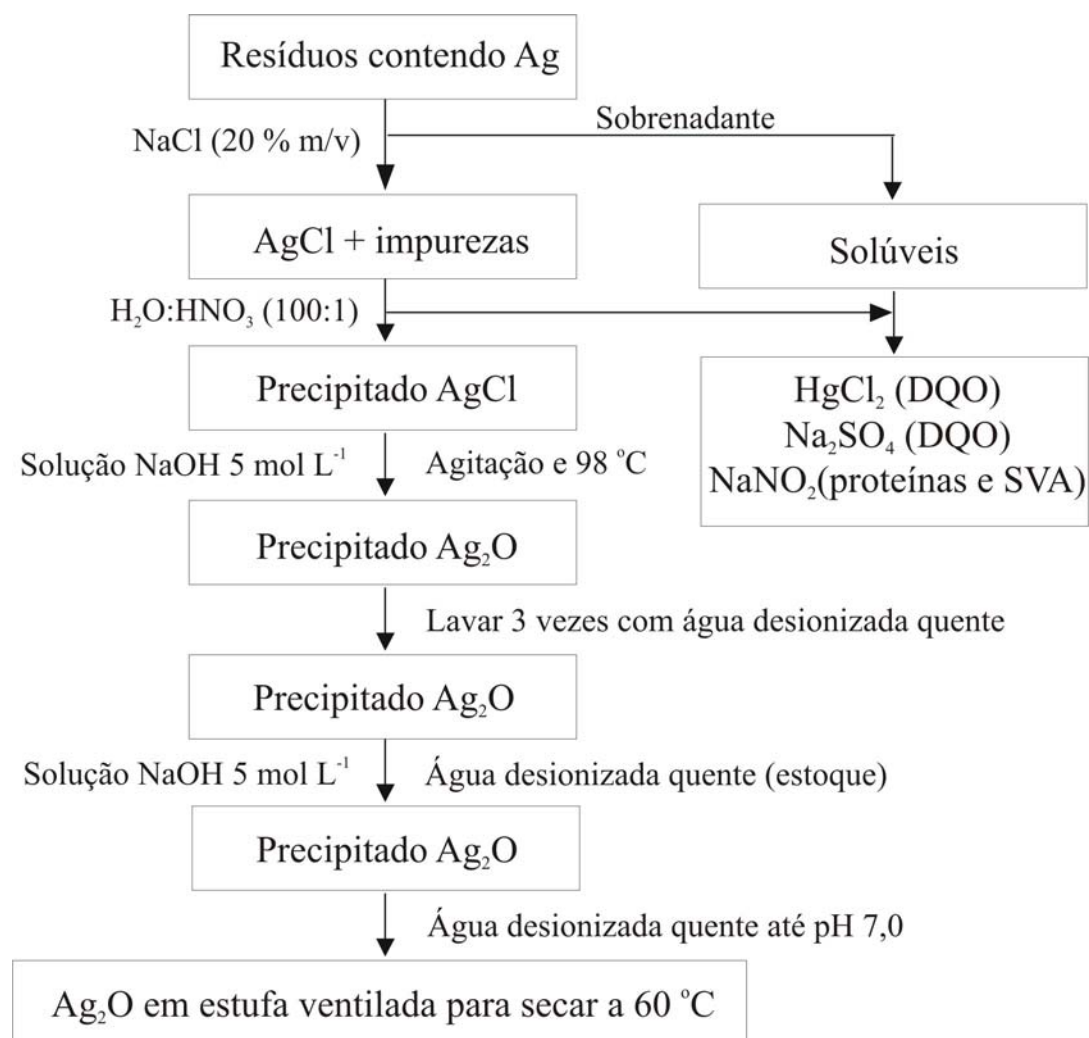
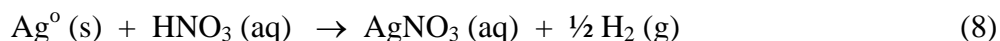


Figura 7 – Fluxograma para obtenção de Ag_2O a partir da solução residual contendo Ag.

3.2.3.7.2 Resíduos Sólidos Contendo Ag

Nesta etapa, foi avaliada a eficiência do processo de recuperação de Ag contida nos resíduos sólidos, proveniente do processo de conversão de S-orgânico a S-Sulfato em amostras vegetais, utilizando-se do método por via seca (Schoenau &

Bettany, 1988; Carneiro Júnior, 1998). Nesse método, os reagentes Ag_2O e NaHCO_3 (razão 1:10 m/m), juntamente com a amostra vegetal de interesse (0,5 a 1,0 g MS), são acondicionados em um cadinho de porcelana e levados à mufla por 8 h, a temperatura de 550 °C. Ao final do processo obtêm-se prata na forma metálica, juntamente com outros resíduos sólidos (cinzas e outros). Na massa sólida resultante adicionam-se cerca de 50 mL de água desionizada e o volume é submetido a agitação por 15 min (solubilização do sulfato). Na seqüência, efetua-se a filtragem utilizando-se papel de filtro de fibra de vidro de 0,45 μm . A prata metálica contida no papel de filtro é separada mecanicamente, após secagem do material (filtro + prata + resíduos sólidos). A massa final contendo resíduos sólidos é calcinada a 870 °C por um período de 4 h. À seguir, adiciona-se ácido nítrico 65% (m/v) sobre a prata obtendo-se nitrato de prata de acordo com a Equação (8).



A reação representada na equação acima (8) ocorre em sistema aberto, à temperatura da ordem de 90°C, e com excesso de 50% de ácido nítrico (1 mL de HNO_3 concentrado para cada grama de prata). Após concluída a reação, o volume da solução contendo AgNO_3 é completado para 50 mL com adição de água desionizada. Na próxima etapa, adiciona-se solução saturada de cloreto de sódio (200 g L^{-1} de NaCl), com excesso de 50 %, de acordo com a estequiometria representada na Equação 6.

Na etapa seguinte, procede-se a separação e lavagem da fase sólida (AgCl), utilizando-se sistema de trompa de vácuo e água desionizada (duas ou três vezes). Finalmente, adiciona-se solução de hidróxido de sódio 18 mol L^{-1} sobre o AgCl , resultando na formação do Ag_2O de acordo com a Equação 7. Com a realização dos procedimentos descritos anteriormente determina-se a massa de Ag_2O obtida e calcula-se o rendimento do processo. A reutilização do Ag_2O , assim obtido, pôde também ser verificada empregando esse reagente e Ag_2O p.a (Sigma) na conversão de S-Orgânico (amostras vegetais) a S-SO_4^{2-} .

3.2.3.8 Reciclagem de Lâmpadas Contendo Mercúrio

A utilização de lâmpadas frias contendo Hg (lâmpadas fluorescentes e de vapor de Hg) é prática comum adotada nas dependências do CENA. Quando a substituição de uma lâmpada se faz necessária, a unidade queimada é então encaminhada para um local apropriado, à fim de ser posteriormente descartada de maneira ambientalmente correta.

Uma lâmpada fluorescente típica é composta por um tubo selado de vidro preenchido com gás argônio à baixa pressão (2,5 Torr) e vapor de mercúrio, também à baixa pressão parcial. O interior do tubo é revestido com uma poeira fosforosa composta por vários elementos (cálcio, manganês, sódio, antimônio, cádmio, magnésio, ferro, alumínio, bário, cromo, cobre, chumbo, níquel, zinco e mercúrio). Dentre esses vários elementos, o Hg merece atenção especial, devido a sua elevada quantidade e potencial tóxico. Uma lâmpada fluorescente de 40 W e 1,22 m de comprimento apresenta, em média, 21 mg de Hg, sendo que 0,2 % desse total está na forma elementar (Raposo et al., 2000).

O tubo usado numa lâmpada fluorescente padrão é fabricado com vidro, similar ao que é utilizado para a fabricação de garrafas e outros itens de consumo comum. Os terminais da lâmpada são de alumínio ou plástico, enquanto os eletrodos são de tungstênio, níquel, cobre ou ferro. Ressalta-se que havia 4000 unidades de lâmpadas estocadas no CENA/USP, sendo da ordem de 800 unidades a estimativa anual de substituição das lâmpadas.

3.2.3.9 Tratamento de Resíduos Gasosos

Em um PGR, não se deve atentar apenas para os resíduos sólidos e líquidos gerados. Merecem semelhante preocupação os resíduos gasosos produzidos, principalmente provenientes de reações químicas, digestão de amostras e preparo de soluções em geral. Destarte, manteve-se contato com os funcionários dos laboratórios

da Instituição de modo a viabilizar a instalação de lavadores de gases para vapores ácidos ou orgânicos, acoplados ao sistema de exaustão das capelas onde ocorre a manipulação de reagentes com o conseqüente desprendimento de vapores. No caso dos vapores ácidos, o lavador de gases comporta 200 L de solução de hidróxido de sódio 0,1%, enquanto o lavador de gases para vapores orgânicos baseia-se na adsorção desses compostos em filtro de carvão ativado.

3.2.4 Ferramentas Facilitadoras de Gestão

3.2.4.1 Sistema de Informatização

Foi proposta a elaboração de uma página de rede, disponibilizada na intra e internet, partindo do pressuposto de que o acesso rápido à informação é uma importante ferramenta de gestão. Esse veículo deveria permitir, entre outras coisas, o envio de ordem de serviço para coleta de resíduos entre o laboratório gerador e o laboratório de tratamento de resíduos (LTR), o controle de estoque de resíduos e a disponibilização de informações pertinentes.

3.2.4.2 Procedimentos de Rotulagem, Transporte e Armazenamento de Resíduos

Na implantação do PGRQ-CENA/USP, preocupou-se em fornecer a todos os laboratórios de pesquisa materiais adequados (frascos em polietileno de baixa densidade, frascos de segurança para solventes com corta fogo, frascos em borracha para transporte, entre outros) para armazenagem provisória de resíduos gerados nas atividades de pesquisa e ensino, bem como para transporte de produtos químicos e resíduos. Armários especiais (produtos corrosivos e inflamáveis) também foram fornecidos para alguns laboratórios para facilitar o armazenamento correto dessas substâncias.

A questão da rotulagem adequada é primordial quando da implantação de um PGR, medida que vem sendo adotada nas instituições que possuem programas dessa natureza, cada qual com suas particularidades (Amaral et al., 2001; Cunha et al., 2001; Alberguini et al., 2003). No CENA/USP, a elaboração de rótulos para armazenamento de resíduos nos laboratórios e no depósito teve o intuito de facilitar o gerenciamento como um todo, possibilitando a correta segregação dos resíduos gerados.

3.2.4.3 Treinamento de Pessoal

Desde o início da implantação do PGR, foi proposta a realização de seminários trimestrais no âmbito da Instituição, visando a divulgação e o acompanhamento das ações institucionais no setor, bem como a capacitação de técnicos de laboratório (agentes multiplicadores), contando ainda com a participação de alunos, estagiários e docentes dos laboratórios participantes do Programa.

3.2.4.4 Divulgação

Com a intenção de divulgar as práticas de gerenciamento para público alvo externo, contribuindo assim para a disseminação das premissas inerentes à natureza do trabalho, algumas atividades planejadas merecerem destaque, a saber: a) realização de trabalho junto a escolas de 2º grau de Piracicaba que possuem aulas práticas de laboratório, através da organização de palestras e visitas no CENA/USP para demonstração de atividades práticas de gerenciamento; b) elaboração de um vídeo (VHS e DVD) sobre o PGR; c) participação em eventos científicos e de divulgação com exposição de trabalhos nas formas oral e de painel.; d) organização de um curso de extensão intitulado “Curso de segurança em laboratório químico e gerenciamento de resíduos e águas servidas”, ministrado a docentes e técnicos de 4 instituições de ensino da região (UNIMEP, FOP-UNICAMP, ESALQ/USP e EEP); e

e) publicação de trabalhos e textos sobre a temática em revistas de circulação e páginas na internet.

3.2.5 Purificação de Água

3.2.5.1 Central de Produção de Água Desionizada

No CENA/USP, onde existem atualmente 19 laboratórios de ensino e pesquisa, levantamento preliminar realizado revelou que os processos de purificação de água produzem cerca de $60 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$ de água ($20 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$ no Laboratório de Isótopos Estáveis – troca iônica), o que gera aproximadamente $600 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$ de águas residuárias provenientes da etapa de resfriamento dos processos convencionais de destilação. Ao todo, foi computado na Instituição um total de 35 destiladores. Toda essa água de resfriamento é captada da rede pública de abastecimento, sendo o consumo médio do CENA/USP de aproximadamente $1600 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$. Baseando-se nessas estimativas iniciais, uma possível substituição do processo de destilação por resinas trocadoras de íons possibilitaria uma redução de volume de captação de água (e por consequência de águas residuárias) da ordem de 40 %, com redução dos custos com os serviços de abastecimento de água e esgoto de mais de R\$ 4.000,00 mês^{-1} . Isso sem computar os gastos com energia elétrica despendidos pelos processos de destilação, correspondendo a aproximadamente $40.000 \text{ Kw} \text{ mês}^{-1}$ (R\$ 8.000,00). Somados, esses valores indicam a possibilidade de uma economia da ordem de R\$ 140.000,00 ano^{-1} para a Instituição.

Desse modo, propôs-se construir uma unidade produtora/fornecedora de água para fins analíticos para toda a instituição através de um redimensionamento do sistema proposto por Bendassolli et al. (1996). A central de produção de água de alta pureza química e biológica foi construída em uma área central, no interior da Casa de vegetação do CENA/USP, facilitando a distribuição para os laboratórios. Ressalta-se que nesse local existia um destilador de 56.000 watts (Figura 8), que em condições de operação, consumia mais de 30 litros de água de refrigeração e 1,5 kw de energia por

litro de água produzida, e atendia a uma demanda diária que chegava a mil litros na época do calor.

Considerando-se o volume necessário para abastecer todos os laboratórios do CENA/USP, a unidade produtiva a ser dimensionada devia, em capacidade plena de produção, considerando-se as necessárias etapas de regeneração das resinas, produzir um volume mínimo de 100 L h^{-1} de água para atender à demanda, visando uma produção de água nas condições adequadas para os procedimentos de pesquisa em cada laboratório em particular.



Figura 8 – Destilador de 56.000 watts, anteriormente existente no interior da Casa de Vegetação do CENA/USP.

O sistema construído é ilustrado na Figura 9. As resinas escolhidas para uso no sistema proposto foram a catiônica Amberjet 1200 Na (tipo forte, grupo funcional sulfônico, capacidade de troca de $2,2 \text{ mmol H}^+ \text{ cm}^{-3}$ resina úmida, malha 20-50 mesh) e a resina aniônica Amberjet 4200 Cl (tipo forte, grupo funcional trimetilamina, capacidade de troca de $1,4 \text{ mmol OH}^- \text{ cm}^{-3}$ resina úmida, malha 20-40 mesh).

Previamente ao sistema de troca iônica, instalou-se um filtro de areia de leito misto, responsável pela remoção de material em suspensão na água captada da rede pública de distribuição. Os três pares de colunas de acrílico (preenchidas com resinas aniônica e catiônica separadas) do sistema de produção possuem 1800 mm de comprimento e 183, 152 e 100 mm de diâmetro interno, denominados respectivamente Sistemas 1, 2 e 3. As bases também foram confeccionadas em acrílico, com adaptações em PVC.

Para garantir a pureza microbiológica da água após a purificação química, foi instalado um equipamento de desinfecção UV no sistema de produção. As propriedades germicidas dos raios UV, sobretudo em comprimento de onda de 254 nm, têm sido recentemente bastante utilizadas para inativar microorganismos e prevenir o crescimento bacteriano e contaminação em sistemas de purificação de água (Blatchley et al., 1995).

O armazenamento temporário da água produzida é realizado em tanques de aço inoxidável com tratamento sanitário de 2 m^3 de capacidade. Para o preparo e acondicionamento das soluções de HCl e NaOH empregadas na regeneração das resinas foram instalados reservatórios verticais estacionários (capacidades entre 200 e 300 litros), construídos em resina poliéster isoftálica e revestidos com resina estervinílica 411, sendo dois deles instalados em nível superior (7 m de altura).

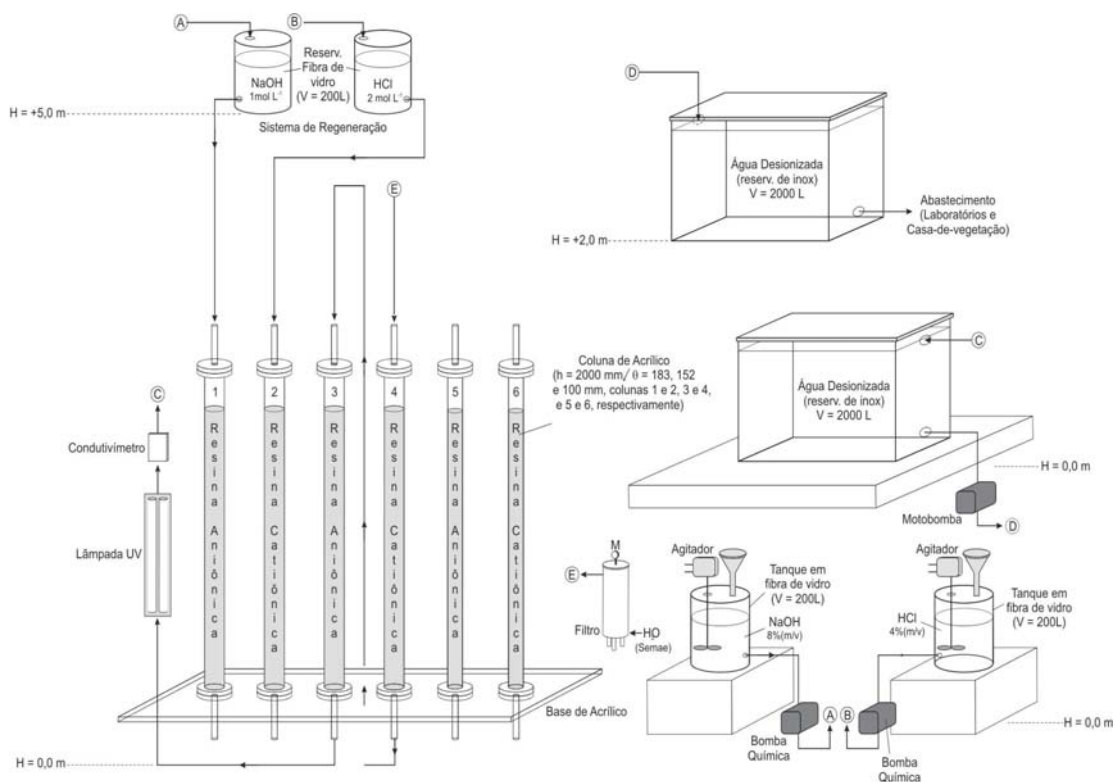


Figura 9 – Esquema da central de produção e abastecimento de água desionizada.

3.2.5.2 Qualidade da Água Produzida

A produção de água de boa qualidade é fator preponderante no desenvolvimento do sistema. Para assegurar elevada pureza, foi instalado junto ao sistema de produção um condutivímetro, que permite aferir, no instante da produção, a condutividade da água desionizada, possibilitando assim o controle da saturação das resinas.

Para a aferição da qualidade da água desionizada produzida, foram avaliadas as concentrações de espécies inorgânicas e orgânicas nas seguintes amostras: a) água de abastecimento público (AAP); b) água desionizada através da troca iônica (ADTI); c) água desionizada e esterilizada com radiação ultravioleta (ADEUV); e d) água desionizada coletada nos pontos de distribuição (ADCPD). Foram determinadas as concentrações de Cu, Mn, Fe, Cd, Cr, Ni, Sr, Ba, Si, P, Ca, Mg, Na, K, S, e Al, através da técnica de ICP-AES (Giné Rosias, 1998), C orgânico e inorgânico, empregando analisador elementar TOC-5000, e também 60 compostos orgânicos voláteis, utilizando a técnica da CGMS.

As determinações de contagem colônias de bactérias heterotróficas totais foram procedidas em amostras de água coletadas antes e após o tratamento nas colunas de resinas trocadoras de íons, bem como após a desinfecção empregando irradiação UV. As análises microbiológicas foram realizadas através do método do plaqueamento em profundidade, sendo observados os necessários procedimentos de assepsia durante a coleta de amostras e demais etapas analíticas. O meio de cultivo no qual as amostras foram semeadas foi o PCA (Plate Count Agar), em temperatura de $35 \pm 0,5$ °C, pelo período de 48 h (Cetesb, 1998).

Em laboratórios que necessitam de água de elevada pureza química e também microbiológica, deve-se atentar também para a estocagem da água, evitando-se o armazenamento prolongado da água recém produzida e desinfetada. Desse modo, estudou-se o armazenamento em três recipientes distintos: 1 – recipiente de 50 L de capacidade em PVC da Permutation, de uso comum nos laboratórios do CENA/USP; 2 – recipiente em PET (garrafa plástica empregada na comercialização de água mineral), recomendado na literatura para amostragem de água em análises de elementos traço (Fadini & Jardim, 2000); e 3 – recipiente especialmente desenvolvido para armazenamento de água (Figura 10), de 50 L de capacidade, construído em aço inoxidável 304 polido e com tratamento sanitário, dotado de eletrobomba de drenagem Eberle EBD 17241 (220 v / 60 hz) e lâmpada UV-C Light Express (6 watts). Esse último recipiente foi especialmente construído para solucionar os problemas de crescimento de microorganismos na água produzida e fornecida para

alguns laboratórios da Instituição. Ele é dotado de controlador automático, que aciona a luz UV e a bomba em intervalos estipulados de 10 minutos a cada hora.



Figura 10 – Recipiente (50 L) para armazenamento de água em aço inoxidável 304 polido e com tratamento sanitário, dotado de eletrobomba de drenagem Eberle EBD 17241 (220 v / 60 hz) e lâmpada UV-C Light Express (6 watts).

Assim sendo, a água foi armazenada nos três recipientes, ocupando metade da capacidade de armazenamento. Num primeiro ensaio, a água estocada nesses recipientes foi coletada no instante de produção e, no segundo, foi coletada da caixa de abastecimento localizada na Casa de Vegetação do CENA/USP, após período de estocagem de uma semana. Nos intervalos testados de 0, 3, 7 e 14 dias de armazenamento, foram coletadas amostras e analisados o número de colônias de bactérias heterotróficas totais (Cetesb, 1998), o pH e a condutividade nos recipientes.

3.2.5.3 Regeneração das Resinas

Nas unidades de desionização foram avaliados os seguintes parâmetros, relacionados com a etapa de regeneração: concentração das soluções utilizadas na regeneração das resinas catiônica (ácido clorídrico 1,0 e 2,0 mol L⁻¹) e aniônica (hidróxido de sódio 1,0 e 2,0 mol L⁻¹); tempo de regeneração; e concentração de alguns elementos químicos (cátions e ânions) presentes no volume eluído no processo regenerativo das resinas.

A regeneração foi avaliada no Sistema 2 de produção de água desionizada, após a saturação das resinas. Para se verificar a eficiência da etapa de regeneração, retirou-se uma amostra representativa de cada 3 L da solução eluída de cada coluna, sendo acondicionadas em frascos de polietileno (200 mL), sob refrigeração constante (4 °C), para posterior quantificação de cátions e ânions.

A técnica de espectrometria de emissão atômica de plasma (ICP-AES) foi empregada para a determinações de Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SiO₄⁴⁺ e SO₄²⁻ (Giné Rosias, 1995). Para as determinações de Cl⁻ e NO₃⁻ utilizou-se de metodologias espectrofotométricas de análise em fluxo (Zagatto et al., 1981).

Os resíduos químicos gerados nas etapas de regeneração das resinas e determinações analíticas foram tratados de maneira a possibilitar o seu descarte ambientalmente correto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Inventário e Caracterização do Passivo

A realização dos ensaios permitiu ilustrar o quanto é diversificada a composição dos resíduos estocados, frutos de mais de 30 anos de pesquisa do CENA. Dos volumes avaliados, aproximadamente 71 % eram ácidos, enquanto apenas 29 % eram compostos alcalinos.

Os resultados positivos obtidos para reatividade com água, presença de halogênios ou cianetos, inflamabilidade, e propriedades redutora ou oxidante são apresentados na Figura 11. Destacam-se nesse levantamento as quantidades de frascos identificados contendo substâncias redutoras (283), substâncias contendo halogênios (206) e líquidos inflamáveis (159). É importante ressaltar que, em um mesmo volume identificado, obteve-se em alguns ensaios resultados positivos para dois ou mais procedimentos.

Para alguns poucos volumes, a semelhança entre a coloração da solução residual e a cor a ser observada no teste qualitativo impossibilitou a confiabilidade no resultado. Em 115 frascos, nenhum dos testes realizados apresentou resultado positivo. Algumas dessas soluções residuais tinham pH próximo da neutralidade, o que indica a possibilidade de se tratarem de amostras de água ou outra substância inócua.

Essa caracterização preliminar serviu para nortear as próximas etapas do PGRQ-CENA/USP. Alguns volumes separados foram enviados ao LTR-CENA/USP, e grande parte encaminhada para incineração na Basf S.A., após a obtenção do Certificado de Aprovação para Destinação de Resíduos Industriais (CADRI n°

21000217). Ressalta-se que o tratamento térmico se fez necessário em cerca de 40 % do passivo, uma vez que o processo de segregação de resíduos, anteriormente à implementação do programa, não foi realizado adequadamente, inviabilizando o processo de reaproveitamento ou tratamento.

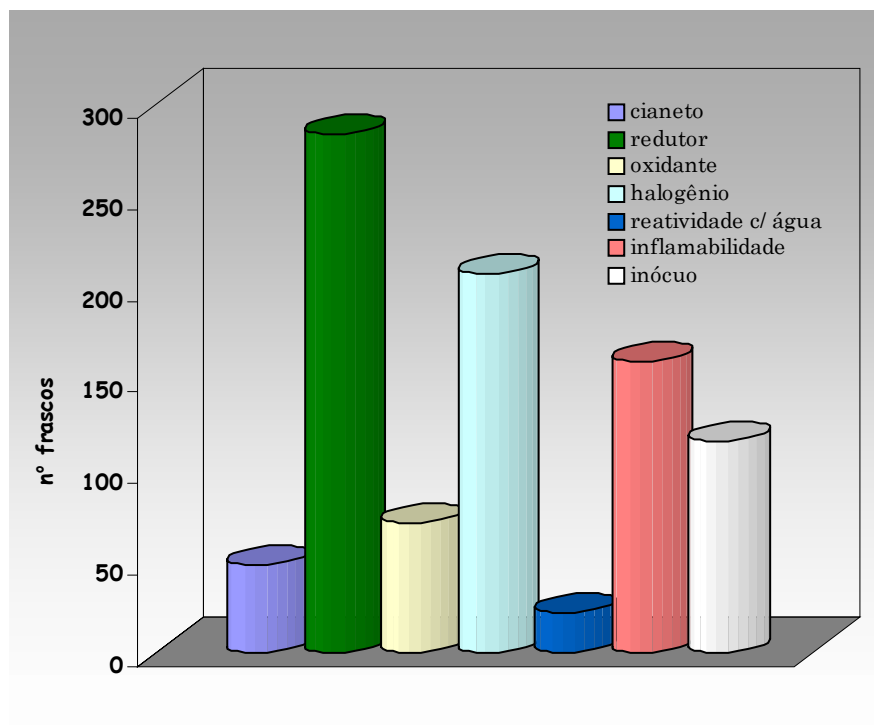


Figura 11 – Caracterização de 584 frascos (1 L) contendo resíduos químicos não identificados, armazenados no depósito de resíduos do CENA/USP.

Uma listagem dos resíduos passivos da instituição é apresentada na Tabela 3, sendo esses separados em classes de compatibilidade.

Ainda durante essa etapa, uma ampla reforma foi realizada no depósito de resíduos, onde, previamente à implantação do PGR, os resíduos estavam armazenados em condições precárias (Figura 12). Com a conclusão dessa reforma e o acondicionamento dos resíduos em bombonas e outros frascos devidamente rotulados, obteve-se significativa melhora nas condições de armazenamento, bem

como de segurança operacional. A situação pós-reforma do depósito de resíduos é ilustrada na Figura 13.

Com a implantação do PGR, é esperado que, paulatinamente, deixem de ser gerados resíduos não identificados nos laboratórios da Instituição. Experiência realizada em uma universidade particular norte americana mostrou que, 5 anos após a implantação de um PGR, apenas 1 % dos resíduos gerados era de procedência desconhecida (Larson, 1990). Para se atingir números semelhantes, atenção especial deve ser dada ao controle das informações contidas nos rótulos, que devem ser adequadas, e principalmente às pessoas que deixam a organização (alunos, funcionários ou docentes) sem caracterizar os resíduos de suas atividades.



Figura 12 – Depósito de Resíduos Químicos do CENA antes da implementação do PGR (5000 kg de produtos químicos – líquidos e sólidos).

Tabela 3 – Quantificação e classificação do resíduo passivo, armazenado no depósito de resíduos químico do CENA.

Resíduo	Quantidade	Concentração*	Classe**
Análise de DQO	250 Litros	1,08 g L ⁻¹ de Ag	C
Solução de fenol	400 litros	15 g L ⁻¹ de fenol	B
Solução de Fenol/Hg	600 litros	1,8 g L ⁻¹ de fenol 200 mg L ⁻¹ de Hg	A/B
Metanol / H ₂ O	50 litros	85 % (v/v)	B
Acetonitrila	50 litros	-	H
Mistura: acetonitrila / acetona / metanol / hexano / diclorometano / éter petróleo	150 litros	-	D/B/H
Solução de As	100 litros	1,5 g L ⁻¹ de As	E
Solução de Se	1000 litros	10 mg L ⁻¹ de Se	E
Solução de Bromo (LiBrO/LiBr)	120 litros	100 g Br ₂ L ⁻¹	J
CuO	2 kg	Fios-forno CF-IRMS	C
Cr ₂ O ₃ (sólido)	1,5 kg	granular	E
Acetato de Zinco / etanol	100 litros	20 % etanol (v/v)	B
Sulfocrômica	50 litros	21,2 g L ⁻¹ de Cr	E
Metanol / tolueno	20 litros	1:4	B
Benzeno / tolueno	80 litros	1:1	B
Solução de SnCl ₂	200 litros	0,5 g L ⁻¹ de Sn	E
Gel de agarose, luvas e ponteiras	600 kg	-	F
Solução de nitrato de prata	30 litros	0,8 g L ⁻¹ de Ag	C
Solução de KCN	10 Litros	2 % (m/v)	H

Continuação da Tabela 3

Resíduo	Quantidade	Concentração*	Classe**
Solução H ₂ SO ₄ e álcool	20 litros	1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	B
Azidas orgânicas	5 litros	-	I
Óleo de bomba de vácuo	15 kg	-	J
Lâmpadas fluorescentes	3000 unid.	20 mg Hg/unid.	A
Inseticidas e fungicidas	100 kg	50 tipos de produto	J
Produtos não identificados***	500 litros	-	K

* concentração estimada do composto ou elemento, ou processo onde este foi gerado;
 ** de acordo com o PGRQ-CENA/USP; *** Posteriormente ao levantamento, foi realizada a identificação qualitativa (Figura 11).



Figura 13 – Detalhes do depósito de resíduos químicos do CENA/USP após implementado o programa de gerenciamento.

4.2 Ativo da Instituição

Avaliação realizada nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP objetivou identificar os principais resíduos gerados, sendo que a quantificação e classificação dos mesmos pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4 – Quantificação e classificação dos resíduos ativos gerados nos laboratórios do CENA/USP (base de um ano de atividades).

Resíduo	Quantidade	Concentração*	Classe**
Análise de Cl^-	40 litros	$0,2 \text{ g L}^{-1}$ de Hg	A
Solução de $\text{LiBrO} / \text{LiBr}$	50 litros	$100 \text{ g Br}_2 \text{ L}^{-1}$	J
Solução de fenol / NaOH	15	5 g L^{-1} de fenol	B
Solução de Fenol / clorofórmio	10	10 g L^{-1} de fenol	B
Metanol / H_2O	40 litros	85 % (v/v)	B
Acetonitrila	25 litros	Extração pesticida	H
Metanol	15 litros	Extração pesticida	B
Éter de petróleo	25 litros	Extração pesticida	B
Álcool Isopropílico	35 litros	Extração pesticida	B
Hexano	35 litros	Extração pesticida	B
Diclorometano	35 litros	Extração pesticida	D
Acetona	35 litros	Extração pesticida e lavagem vidraria	B
Benzeno e Tolueno	6 litros	1:1	B
CuO	10 kg	Fio – CF/IRMS	C
Cr_2O_3 (sólido)	3 kg	granular	C
Estanho	500 litros	$0,5 \text{ \% m/v}$	E

Continuação da Tabela 4

Resíduo	Quantidade	Concentração*	Classe**
Hexano / dicloro-metano	45 litros	Extração pesticida	D
Solução de As	10 litros	1,5 g L ⁻¹ de As	E
Óleo de bomba de vácuo	5 litros	-	K
Nitrato de prata	500 litros	0,8 g L ⁻¹ de Ag	C
Solução de KCN	2 Litros	2 % (m/v)	H
Ácidos residuais	1500 litros	5 % (m/v)	G
SO ₂ aq	5000 litros	0,3 mol L ⁻¹	J
Na ₂ SO ₄	50.000 litros	70 g L ⁻¹	G
(NH ₄) ₂ SO ₄	12.000 lts	50 g L ⁻¹	G
NH ₃ aq	150000 lts	13,3 g L ⁻¹	J
Cromo	500 litros	0,5 g L ⁻¹	E
Bases residuais	50000 litros	2 % (m/v)	G
H ₂ S	1,2 kg	gás	J
Lâmpadas fluorescentes	800 unidades	20 mg Hg/unidade	A
Metanol / ácido acético / água	25 litros	68 % metanol	B
Gel de agarose, ponteiros e luvas	50 kg	Gel/líquido	F

* concentração estimada do composto ou elemento, ou processo onde este foi gerado;

** de acordo com o PGRQ-CENA/USP

Nota-se na Tabela 4 a ampla variedade de resíduos químicos gerados, tornando obrigatória a adoção de ações que mitiguem, num primeiro instante, os problemas inerentes àqueles de maior volume ou periculosidade.

A Tabela 4 ilustra bem o quanto o Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP contribui em termos de volume de resíduos gerados, uma vez que é nessa seção onde são produzidos os resíduos de NH_3aq ($150.000 \text{ L ano}^{-1}$), Na_2SO_4 ($50.000 \text{ L ano}^{-1}$), soluções básicas ($50.000 \text{ L ano}^{-1}$), soluções ácidas (1.500 L ano^{-1}), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($12.000 \text{ L ano}^{-1}$) e SO_2aq (5.000 L ano^{-1}). Entretanto, nesse laboratório, que acaba por gerar volume elevado de resíduos em virtude de realizar a produção de compostos enriquecidos nos isótopos ^{15}N e ^{34}S , através da troca iônica em sistema de cascata, os resíduos gerados são reaproveitados quase em sua totalidade (Bendassolli et al., 2003).

Há que se ressaltar, ainda, que os solventes orgânicos representam uma pequena fração dos resíduos gerados nos laboratórios do CENA/USP, razão pela qual o desenvolvimento de procedimentos para reciclagem de solventes não está sendo priorizado. Essa particularidade difere o PGRQ-CENA/USP de outros onde o volume de solventes é representativo (Reche et al., 2000; Coelho et al., 2002; Di Vitta et al., 2002).

4.3 Métodos Desenvolvidos e/ou Implementados

4.3.1 Reciclagem de Cobre

Os testes realizados para a recuperação do cobre oxidado (CuO) comprovaram a viabilidade da utilização do sistema proposto. Na Figura 14 é apresentado em detalhe o tubo em U contendo cobre oxidado proveniente do analisador elementar (A) e o cobre metálico após processo de óxido-redução(B), e posteriormente em ampolas seladas (Figura 15).

Visando a confiabilidade analítica na reutilização do cobre metálico, avaliou-se a recuperação do cobre oxidado originado no processo analítico da

determinação do teor e isotópica de C e N usando o ANCA-SL 20/20, durante três ciclos (redução-oxidação). A massa inicialmente utilizada de cobre metálico (767,98 g) foi dividida em 5 parcelas no tubo de redução do analisador elementar. A Tabela 5 mostra a quantidade de cobre metálico utilizado em cada teste no 1^o, 2^o e 3^o ciclo, bem como a massa de cobre oxidada (MR), a quantidade de cobre descartado (MP) e o cobre metálico recuperado. A partir desses dados, foi possível obter o percentual de recuperação em cada ciclo das análises. A massa de óxido de cobre, denominada de CuO (MR), representa a massa total obtida após saturação de aproximadamente 90 % da coluna de cobre (cobre contido no tubo de redução). A massa MR representa o cobre oxidado, principalmente na superfície do metal, bem como a massa de cobre metálico que permanece sem oxidação na parte interna dos fios de cobre. A massa MP corresponde à massa de cobre (CuO e Cu⁰) descartada no processo, após peneiramento ($\varnothing < 0,149$ mm).

Durante o 1^o ciclo, o rendimento do processo de recuperação de cobre Cu⁰ foi de aproximadamente 92,5 %, após serem realizadas determinações isotópicas de nitrogênio e carbono em cerca de 1300 amostras de solo e planta (1,7 amostra por grama de Cu⁰), enquanto a perda de cobre com relação à massa utilizada inicialmente (767,98 g) foi da ordem de 7,5 %.

Na Tabela 5, pode-se ainda observar os dados com relação ao 2^o ciclo, onde foram utilizados 709,89 g de cobre metálico, recuperado no 1^o ciclo, sendo essa massa dividida em 4 tubos de quartzo para posterior emprego no processo analítico. No 2^o ciclo, foram realizadas determinações isotópicas de nitrogênio e carbono em aproximadamente 900 amostras (1,6 amostra por grama de Cu⁰), não considerando a última etapa do teste, ocasião em que ocorreu um vazamento no espectrômetro, apresentando rendimento médio da recuperação de 95,9 % e perda total de cobre de aproximadamente 4,1 % da massa inicial (709,89 g).

Do total de cobre metálico recuperado no 2^o ciclo (709,89 g), foram utilizados 629,18 g para a realização do 3^o ciclo, com recuperação média de aproximadamente 93,7 % do cobre utilizado no tubo de redução e perdas de 6,3 % do

total inicial empregado, após a determinação isotópica de 860 amostras de planta e solo.

Tabela 5 – Recuperação de cobre, na forma metálica, utilizado em forno de redução de analisador elementar, em 3 ciclos analíticos.

Tubo de redução (teste/ciclo)	Massa (g) de Cu⁰ Inicial	Massa (g) de CuO (MR) *	Massa (g) de CuO (MP)**	Massa (g) de Cu⁰ Recuperada	Rendimento (%)
1/1	152,31	148,91	6,10	144,46	94,85
2/1	154,45	146,81	10,33	142,42	92,21
3/1	154,44	144,72	11,06	139,91	90,59
4/1	153,98	147,00	9,52	142,12	92,30
5/1	152,80	146,04	9,25	141,19	92,40
<i>Balanço (1^o ciclo)</i>	<i>767,98</i>	<i>733,48</i>	<i>46,26</i>	<i>710,10</i>	<i>92,46</i>
½	180,61	177,37	5,81	173,44	96,03
2/2	180,31	174,50	7,27	170,64	94,64
3/2	206,56	199,91	4,52	196,62	95,19
4/2	142,41	142,30	0,40	139,95	98,35
<i>Balanço (2^o ciclo)</i>	<i>709,89</i>	<i>694,08</i>	<i>18,00</i>	<i>680,65</i>	<i>95,88</i>
1/3	200,52	194,29	8,51	189,28	94,39
2/3	198,17	189,20	12,46	184,32	93,01
3/3	230,49	220,24	13,66	216,00	93,71
<i>Balanço (3^o ciclo)</i>	<i>629,18</i>	<i>603,73</i>	<i>34,63</i>	<i>589,60</i>	<i>93,71</i>

* massa de CuO e Cu⁰ retida nas peneiras (0,5 e 0,149 mm)

** massa de CuO e Cu⁰ que não ficou retida nas peneiras (0,5 e 0,149 mm)

Com os resultados obtidos, foi possível calcular as perdas de cobre em cada ciclo como sendo de cerca de 6 ± 1 % em relação ao montante inicial utilizado em cada um dos ciclos, ou seja, partindo de uma massa inicial de aproximadamente 760

g, é possível completar cerca de 25 ciclos de oxidação-redução, restando ainda massa suficiente para completar um tubo de redução (150 – 180 g), indicando assim uma projeção analítica em cerca de 8000 amostras para as espécies nitrogênio e carbono.

O sistema de recuperação de cobre mostrou ser de elevada eficiência e baixo custo, considerando que o cobre é um dos itens que eleva o preço das determinações elementares e isotópicas (preço internacional de US\$ 35,00 por isotópica). Com a utilização do sistema proposto, é possível analisar cerca de 8000 amostras, a partir de um lote inicial de 760 g de cobre metálico Cu^0 , enquanto que, sem o processo de recuperação, somente cerca de 1200 amostras poderiam ser analisadas. Outro fator importante é a significativa diminuição do rejeito de cobre para disposição final.

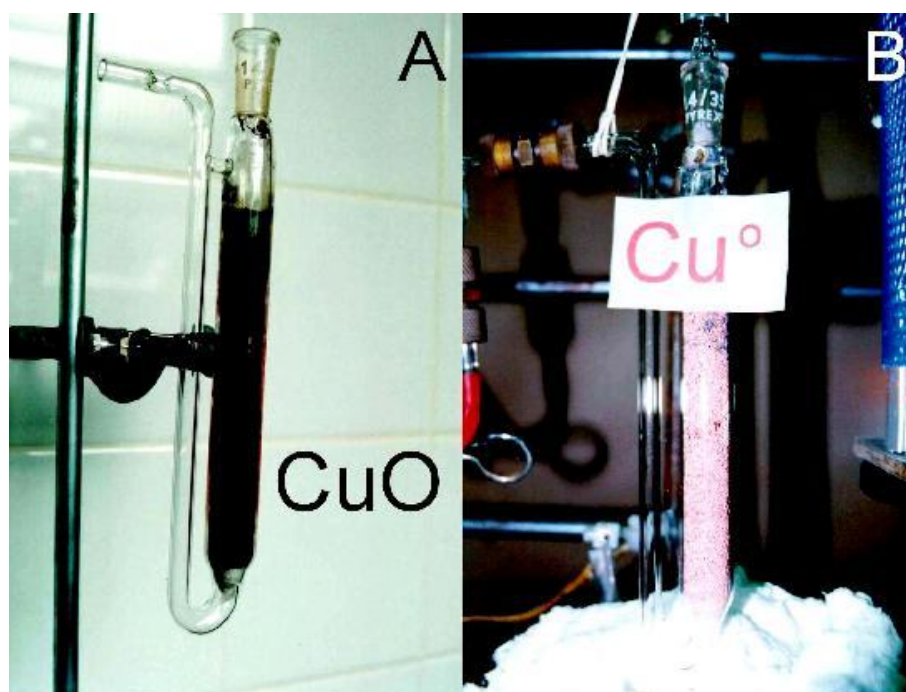


Figura 14 – Tubo em U contendo cobre oxidado proveniente do analisador elementar (A) e cobre metálico após processo de óxido-redução(B).

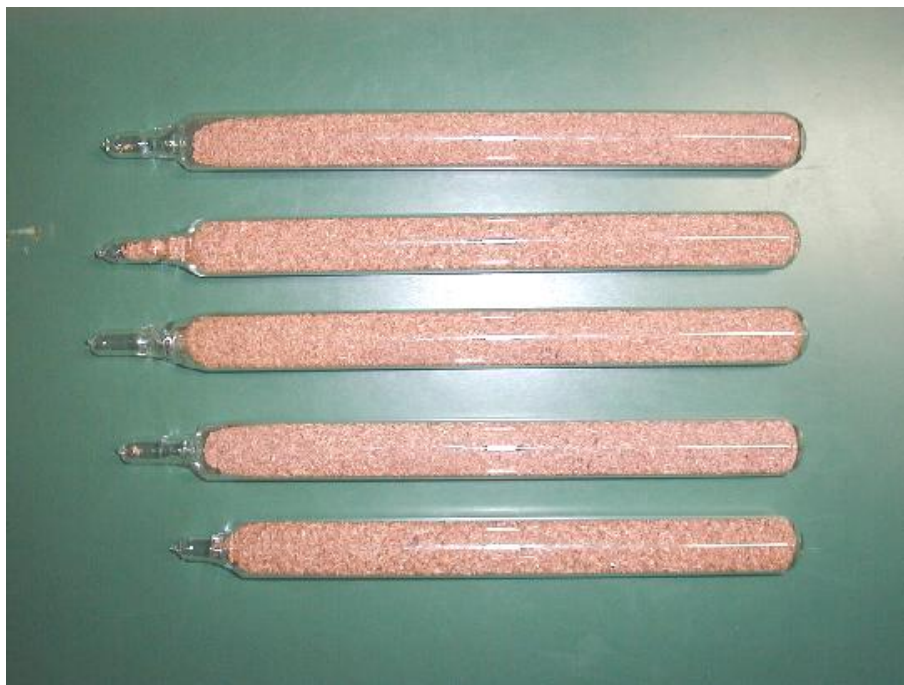


Figura 15 – Tubos contendo 150-180 g de cobre, na forma metálica, recuperado no sistema desenvolvido, selados em atmosfera de N_2 .

4.3.2 Recuperação de Bromo

A primeira etapa do trabalho visou adequar a metodologia para quantificação de bromo (Creitz, 1965). Os primeiros ensaios atestaram que a absorvância variava significativamente em função do tempo, razão pela qual foram testadas as melhores situações nos intervalos de 5, 30, 60, 90 e 120 minutos após a formação da suspensão (reação com $AgNO_3$). A observação dos resultados obtidos permitiu estabelecer que um intervalo de 60 min deve ser respeitado antes da realização das leituras de interesse, sendo as curvas de calibração construídas a partir de diluições da solução inicial (100 g L^{-1} de Br_2), a qual foi utilizada como solução estoque, perfazendo concentrações de Br_2 de 0, 4, 8, 12, 16 e 20 mg L^{-1} . Ressalta-se que, para facilitar a compreensão dos resultados, as absorvâncias (500 nm) detectadas quando da formação de suspensões de $AgBr$ foram reportadas em mg L^{-1} de Br_2 solubilizado.

Conhecendo-se a concentração de bromo nas soluções residuais armazenadas, e tendo sido construída uma linha especial para recuperação do bromo contido nesse resíduo, iniciaram-se os testes de recuperação empregando 1 L dessa solução, 40 mL de ácido sulfúrico comercial e um volume aproximado de 200 mL de solução de LiOH 10 % m/v (variável em função da concentração de Br₂ determinada na solução residual). Na Figura 16, pode ser visto detalhe da linha de recuperação, logo em seguida à acidificação do meio, onde o Br₂ (gás avermelhado) está sendo liberado. A Figura 17 refere-se ao término do processo de recuperação, onde o reagente LiBr/LiBrO em solução de LiOH 10 % m/v foi produzido.



Figura 16 – Detalhe do balão de reação da linha de recuperação de bromo em solução residual, no instante da acidificação do meio e da conseqüente liberação de Br₂.



Figura 17 – Término do processo de recuperação de bromo na forma de reagente (LiBr/LiBrO em solução de LiOH 10 % m/v) na linha especial em vidro.

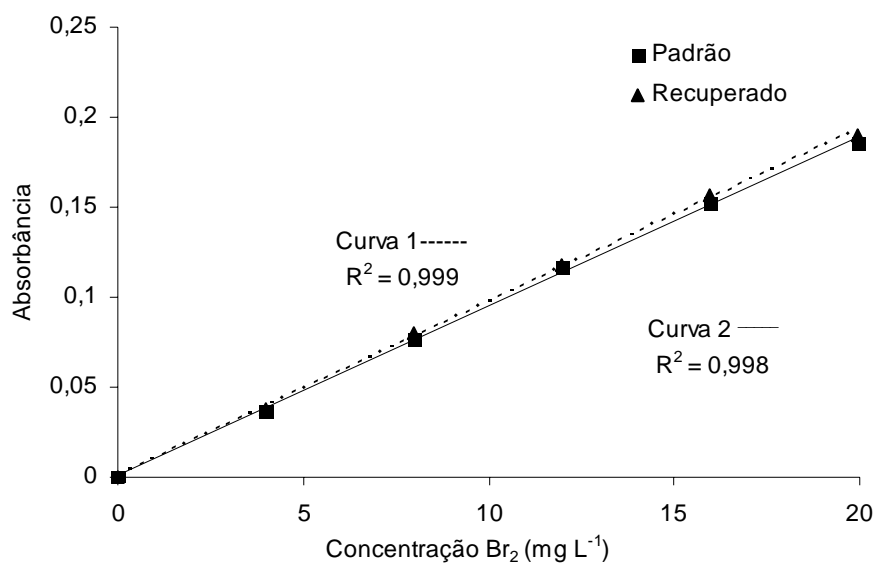


Figura 18 – Curvas de calibração elaboradas empregando soluções recuperada (Curva 1) e preparada (Curva 2).

Nestas condições, observou-se que o tempo de reação varia em função do fluxo de gás de arraste, definindo-se pelo emprego de fluxo de N_2 da ordem de 2 L min^{-1} , o que permite a recuperação do bromo contido em 1 L de solução residual em período de aproximadamente 2,5 h.

Em cinco testes (repetições) realizados à fim de se verificar a eficiência da recuperação obteve-se rendimento médio de $82 \pm 2 \%$. Sendo isto indesejável, reduziu-se o volume de solução de LiOH 10 % m/v empregada na recuperação nessa mesma proporção (82% do volume estequiométrico). Essa alternativa mostrou-se satisfatória, como pode ser notado na Figura 18, que ilustra a construção de duas curvas de calibração elaboradas empregando as soluções recuperada e preparada (reagente p.a.). Nota-se que as retas praticamente se sobrepõem.

Para aferir a qualidade do produto recuperado, procederam-se determinações isotópicas de ^{15}N em $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido em 0,5 e 2 átomos %, empregando as soluções recuperada e preparada (reagente p.a.). Os resultados, listados na Tabela 6, não diferiram estatisticamente a nível de 95% de probabilidade (teste t de Student).

O cálculo do número de determinações (ND) de ^{15}N possíveis de serem realizadas, partindo de 1 L de solução preparada com reagente p.a. (volume suficiente para 500 determinações), após sucessivas recuperações, é dado pelas Equações 9 e 10:

$$Y * (Ef)^n = 2 \quad (9)$$

onde Y é o volume de solução inicial, Ef é a eficiência da recuperação e n o número de ciclos de recuperação, e, com isso, o ND é

$$ND = \frac{1}{2} * [Y + (Y * Ef) + (Y * Ef)^2 + (Y * Ef)^3 \dots + (Y * Ef)^n] \quad (10)$$

Empregando-se as equações supracitadas, observa-se que, partindo de apenas 1 L de solução preparada, volume necessário para realizar 500 determinações, e efetuando-se sucessivas recuperações nos resíduos analíticos, é possível realizar um

total de aproximadamente 2700 determinações de ^{15}N . Com isso, elaborou-se uma planilha de custos para ilustrar melhor o considerável retorno financeiro advindo desta atividade. Na Tabela 7 são apresentados os custos de reagentes empregados no sistema de recuperação de bromo.

Tabela 6 – Determinações isotópicas de ^{15}N realizadas em $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido em 0,5 e 2 átomos% empregando soluções recuperada e preparada (5 repetições).

Solução	$(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 at %	$(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 at %
Preparada	0.500±0.002	1.977±0.010
Recuperada	0.502±0.002	1.961±0.005

O custo da montagem da linha de recuperação foi de R\$ 2.500,00, e considerou-se em 10 anos o tempo de amortização do sistema, representando custo anual de R\$ 250,00. Não foi considerado, para efeito de cálculo, hora/atividade de técnico capacitado para efetuar os procedimentos de recuperação. Isto se justifica em virtude desta atividade não ser muito morosa, demandando esforços similares àqueles dispensados quando do preparo da solução em rotina empregando reagentes p.a., sendo que, esta última, deixará de ser realizada com frequência.

Considerando-se o elevado custo do bromo líquido (R\$ 185,00 o frasco de 50 g), tem-se que, para realizar as mesmas 5000 determinações, o custo apenas deste reagente é de R\$ 3.700,00. Esse valor, quando comparado ao total demandado pelo procedimento de recuperação, resulta em mais de R\$ 3.200,00 ano⁻¹ de economia para a Instituição.

Ressalta-se, ainda sobre a Tabela 7, que o hidróxido de sódio computado é empregado na neutralização da solução ácida resultante do procedimento de recuperação de bromo. Após a neutralização, a solução foi descartada numa caixa de contenção existente no LIE-CENA/USP. Neste laboratório, são produzidos compostos enriquecidos em ^{15}N e ^{34}S , e também água desionizada, empregando a

técnica de cromatografia de troca iônica, e a referida caixa de contenção é utilizada para neutralizar volumes significativos (200 L) de água de lavagem das resinas (soluções ácidas e alcalinas). Com isso, a solução residual ácida, que ainda contém bromo solubilizado, foi neutralizada e diluída antes de ser descartada na rede de coleta de esgotos. Esse cuidado foi tomado mesmo considerando que a Resolução CONAMA 20, em seu Artigo nº 21, que estabelece os padrões de emissão para efluentes de qualquer fonte poluidora nos corpos de água, não recomenda limite para concentração de bromo em efluentes (Brasil, 1986). Essa mesma resolução explicita que não é permitida a diluição de solução residual para que se atenda aos parâmetros de emissão estabelecidos. Entretanto, deve-se esclarecer que, no caso da diluição da solução contendo bromo, não é consumida água limpa, mas sim outros volumes de água de lavagem residual.

No sistema desenvolvido, a substituição da armadilha química contendo solução de hidróxido de lítio 10 % (m/v) por um sistema criogênico (reservatório especial de vidro com banho de CO₂(s) e etanol à temperatura de -73 °C) deve permitir a recuperação do bromo no estado líquido.

Tabela 7 – Custo referente à recuperação de bromo (base de cálculo 1 ano ou 5000 determinações de ¹⁵N).

Materiais e equipamentos	R\$*
Gás de arraste	180,00
Ácido sulfúrico	10,00
Hidróxido de sódio	5,00
Amortização (linha de recuperação)	250,00
<i>Total</i>	<i>445,00</i>

* valores estimados considerando 82 % de eficiência de recuperação.

4.3.3 Tratamento de Cromo

As soluções residuais tratadas eram ácidas, exceção feita ao resíduo de solução de $K_2Cr_2O_7$. Duas delas (biomassa C e sulfocrômica) eram extremamente ácidas. Por questões de segurança e facilidade, essa característica obrigou a uma diluição inicial desses resíduos (antes do tratamento), uma vez que, na etapa de neutralização, a reação seria violenta e exotérmica (ácido e base fortes). Já para a solução de $K_2Cr_2O_7$, foi necessário acidificar o meio (a reação de redução se dá em meio ácido), empregando-se 10 mL de H_2SO_4 por litro de resíduo a ser tratado, e também promoveu-se diluição inicial. Nesse caso, entretanto, esse procedimento foi adotado devido à elevada concentração em Cr da solução residual.

Visualmente, notou-se que a solução residual gerada no procedimento de determinação de biomassa C era esverdeada, coloração característica da presença de Cr (III). Assim sendo, optou-se por realizar também apenas a elevação do pH para valores entre 9 e 10, testando assim a necessidade do tratamento com redutor.

O procedimento adotado mostrou-se eficiente e de fácil realização. A Figura 19 ilustra as etapas de redução, neutralização e decantação do tratamento de 20 mL do resíduo de $K_2Cr_2O_7$. Nota-se que o volume contido no béquer de 500 mL após o tratamento, foi de 300 mL. Como o volume inicial de resíduo era de 20 mL, significa que, para cada litro de solução residual tratada, são gerados 15 litros de resíduo (relação 1:15). Para as demais soluções residuais tratadas, as relações estabelecidas foram de 1:6, 1:15 e 1:6, respectivamente para as soluções residuais de determinação de biomassa C, sulfocrômica e solução residual gerada no procedimento de determinação de bromo em aminoácidos.

Na Tabela 8 são listados os resultados das concentrações de Cr total nas soluções residuais após a realização do tratamento, bem como os resultados da eficiência da remoção de cromo, que foram semelhantes para os três redutores empregados.

Tabela 8 – Eficiência da remoção de cromo e concentrações de cromo total (mg L^{-1}) nas soluções residuais, após o tratamento químico.

Resíduo	Redutor	Cr (mg L^{-1})	Desvio Padrão	Eficiência
Biomassa	NaHSO ₃	5,0	0,4	90,0
Biomassa	Na ₂ S ₂ O ₅	4,8	0,9	90,1
Biomassa	Na ₂ S ₂ O ₃	4,4	1,1	91,2
Biomassa	*	4,5	1,6	89,8
Sulfocrômica	NaHSO ₃	< 0,1	**	100
Sulfocrômica	Na ₂ S ₂ O ₅	< 0,1	**	100
Sulfocrômica	Na ₂ S ₂ O ₃	< 0,1	**	100
Dicromato	NaHSO ₃	< 0,1	**	100
Dicromato	Na ₂ S ₂ O ₅	< 0,1	**	100
Dicromato	Na ₂ S ₂ O ₃	< 0,1	**	100
FIA (det. Br)	NaHSO ₃	0,3	0,1	99,9
FIA (det. Br)	Na ₂ S ₂ O ₅	0,5	0,1	99,5
FIA (det. Br)	Na ₂ S ₂ O ₃	0,5	0,2	99,6

* tratamento realizado sem o emprego de reagente redutor; ** não apresentados resultados dos desvios (teores de Cr inferiores ao limite de detecção).

Os resultados das concentrações de Cr total nas soluções residuais após o tratamento foram inferiores ao limite de detecção ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) para as soluções sulfocrômica e de dicromato de potássio (100 % de eficiência). Para as demais

soluções residuais, as concentrações de Cr total, após o tratamento, variaram entre 0,3 e 5,0 mg L⁻¹. Como esses valores estão abaixo do limite máximo permitido pela legislação vigente para descarte em rios classe 2 (Cetesb, 1976), pode-se proceder o descarte após ajustar o pH para valores entre 6 e 8.

Após secagem (50 °C) em estufa do material precipitado (Cr(OH)₃), o resíduo sólido produzido é devidamente acondicionado, identificado e armazenado em local apropriado.

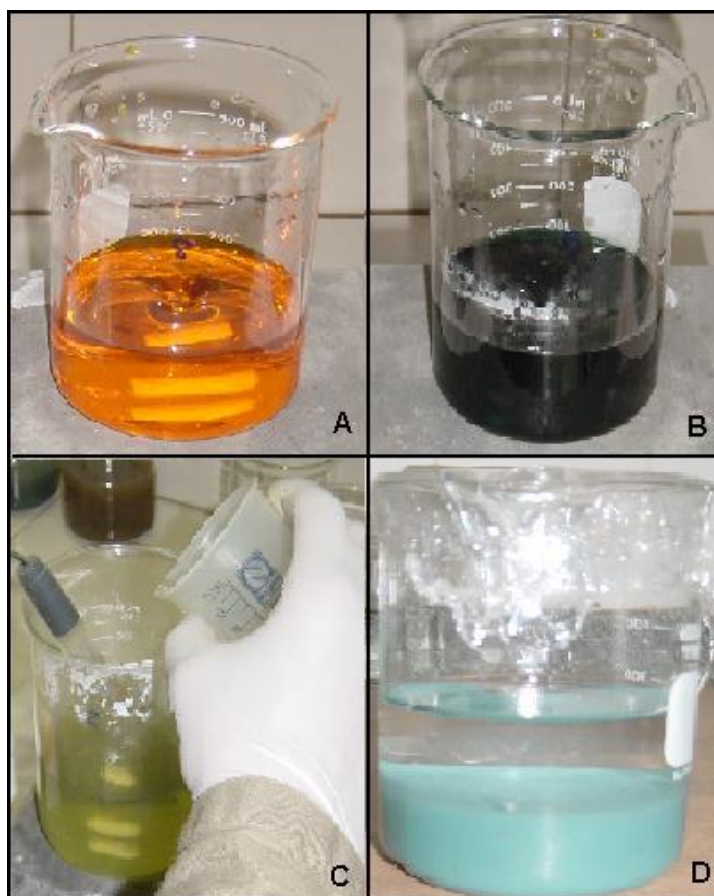


Figura 19 – Etapas do tratamento de solução residual de K₂Cr₂O₇: A – resíduo antes do tratamento (diluído); B – adição do redutor; C – ajuste do pH (9 e 10); D – decantação.

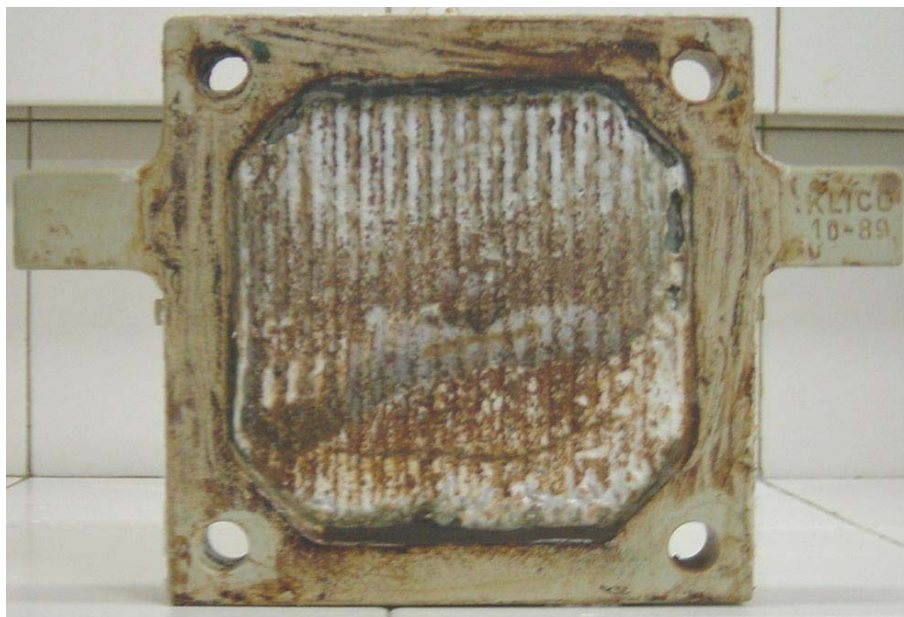


Figura 20 – Placa contendo torta de filtro, formada durante a etapa de filtração do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado.

A interpretação dos ensaios realizados permitiu concluir que tanto o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ como os demais agentes redutores testados ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e NaHSO_3) são eficientes para o tratamento de soluções residuais contendo cromo, devendo-se optar por aquele que estiver disponível, embora o primeiro apresente vantagens em termos de custo.

Após a conclusão dos ensaios com volumes reduzidos de soluções residuais, teve início o tratamento das soluções que estavam armazenadas em bombonas de polietileno no depósito de resíduos, sendo tratado até o momento volume superior a 500 L. Esse procedimento foi realizado em baldes de 20 L de capacidade, sendo tratados 5 L de resíduos por etapa, em capela tipo “walk in”. A filtração do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado foi efetivada em um filtro prensa Netzch, sendo as tortas de filtro (Figura 20) formadas desagregadas em bandejas para secagem a temperatura ambiente.

4.3.4 Tratamento de Estanho

O tratamento de Sn não demandou nenhum grande desenvolvimento, sendo realizados, num primeiro instante, em semelhança à precipitação de cromo, ensaios laboratoriais para se aferir a eficiência do tratamento. Nesses ensaios, coletaram-se amostras de 1 L do resíduo de SnCl_2 estocado em 3 bombonas de 50 L de capacidade escolhidas ao acaso, e elevou-se o pH destas utilizando-se solução de NaOH 18 mol L^{-1} para valor próximo a 8,0.

O precipitado de hidróxido de estanho formado foi filtrado em papel de filtro para filtração rápida. Alíquotas representativas (triplicatas) das amostras antes e posteriormente ao tratamento, analisadas através da técnica de ICP-AES (Giné Rosias, 1995), indicaram que a eficiência da remoção de Sn é de aproximadamente 99,9 % (Tabela 9).

Considerando ainda que o limite da concentração de estanho estabelecido para descarte de efluente de qualquer fonte poluidora em corpos d'água é de até 4,0 mg L^{-1} (Brasil, 1986), e que a concentração final de Sn na solução tratada é inferior em cerca de 10 vezes a esse limite, o sobrenadante pôde então ser descartado. Outrossim, vale ressaltar que o pH da solução após o tratamento é de aproximadamente 8,0, atendendo também às exigências da legislação vigente.

Com relação ao elevado volume de resíduo contendo estanho (ativo e passivo) existente na instituição, procedeu-se em rotina o tratamento em baldes de plástico de 20 L de capacidade, bem como os devidos procedimentos de filtração e secagem do material precipitado, o qual vem sendo temporariamente armazenado no depósito de resíduos do CENA/USP. Para se ter uma noção do que isso representa, é importante frisar que foi tratado volume aproximado de 600 L dessa solução residual, restando como resíduo sólido pouco mais de 700 gramas de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ e diatomita, utilizada para perfazer uma pré-capa no sistema de filtração, cuja composição é basicamente sílica (SiO_2). Assim sendo, a redução em massa foi de quase 1000 vezes, o que é extremamente importante quando o assunto é custo de armazenamento ou disposição final. Haja visto o exemplo da Universidade de Illinois, onde em 1977,

gastava-se anualmente US\$ 2.000,00 para dispor (fora do campus) 100 tambores de resíduos e, 5 anos mais tarde, a geração anual de resíduos já atingia 265 tambores, para um custo de disposição da ordem de US\$ 46.000,00 (Ashbrook & Reinhardt, 1985), incremento esse decorrente principalmente da adequação de espaço físico, embalagem e transporte do resíduo para disposição.

Tabela 9 – Eficiência da remoção e quantificação da concentração de estanho em amostras de bombonas, antes e após a realização do tratamento químico.

Amostra	Sn (mg L ⁻¹)	Sn (mg L ⁻¹)	Eficiência da Remoção (%)
	Antes do Tratamento	Após o Tratamento	
Bombona n° 107	494 ± 11	0,32 ± 0,04	99,9
Bombona n° 140	378 ± 8	0,36 ± 0,04	99,9
Bombona n° 176	370 ± 12	0,23 ± 0,05	99,9

4.3.5 Tratamento de Selênio

Os testes realizados visando a concentração de Se em resinas de troca iônica, empregando soluções preparadas em laboratório contendo 1 e 10 mg L⁻¹ de Se (na forma de Na₂SeO₃) corroboraram o uso das resinas para essa finalidade. A Tabela 10 apresenta os resultados das análises da concentração de Se em cada volume de 1 L eluído para ambas as soluções testadas. Nota-se que a retenção dos ânions de interesse na coluna contendo resina foi eficiente, uma vez que a quantificação de Se nos volumes eluídos apresentou resultados inferiores ao limite de detecção da técnica analítica empregada. Na prática, a saturação do sistema pode ser aferida pela troca entre os ânions OH⁻ (fase resina) e SeO₃²⁻ (fase solução), onde verifica-se a variação entre os valores de pH de entrada e saída do sistema. A solução a ser tratada possuía pH 6,0 e, na saída do sistema, após atingir o equilíbrio, o pH alcançava 12,5. Conforme se aproximava a saturação da resina, os pHs de entrada e saída tendiam à

igualdade.

Tabela 10 – Resultados das análises referentes aos ensaios realizados com soluções padrão contendo 1 e 10 mg L⁻¹ de selênio (forma de selenito de sódio).

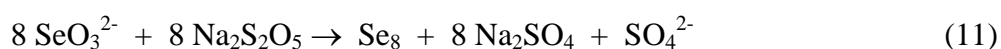
Solução 1 mg L ⁻¹ Se		Solução 10 mg L ⁻¹ Se	
Amostra	Se (mg L ⁻¹)	Amostra	Se (mg L ⁻¹)
Padrão preparado	1,05	Padrão preparado	9,53
1º L eluído	< LD*	1º L eluído	< LD
2º L eluído	< LD	2º L eluído	< LD
3º L eluído	< LD	3º L eluído	< LD
4º L eluído	< LD	4º L eluído	< LD
5º L eluído	< LD	5º L eluído	< LD

* LD da técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite = 0,01 mg L⁻¹.

Após ser comprovada a eficácia do sistema proposto para a retenção do ânion selenito, foram eluídas no sistema as soluções residuais estocadas contendo selênio com concentrações entre 1 e 16 mg L⁻¹. Com isso, foi possível verificar que a saturação das resinas ocorreu após a eluição de cerca de 400 L do resíduo. Após essa etapa, foram empregados 3 L de solução de NaOH 2 mol L⁻¹ para a eluição do Se retido (saturação dos sítios ativos da resina à forma R-OH), ou seja, obtém-se aumento na concentração do resíduo e redução de volume superiores a 130 vezes, o que por si só já é vantajoso.

Optou-se então por concentrar todo o resíduo armazenado no depósito da Instituição, perfazendo um total aproximado de 900 L de soluções residuais, que, após a etapa de concentração, totalizaram volume de 7 L de resíduos. Futuramente à concentração de todo o volume de resíduo armazenado no CENA, testou-se procedimento de tratamento químico, no qual adicionou-se vagarosamente Na₂S₂O₅

sólido em 10 mL das soluções concentrada e de outra preparada em laboratório (1 g L⁻¹ de Se), sob agitação magnética, à temperatura ambiente, até completa redução do selênio (Afonso et al., 2003). Esse procedimento deveria dar origem à formação de precipitado que pode ser vermelho (Se₈) ou vítreo (preto, outra forma alotrópica), a ser posteriormente centrifugado e lavado com água até pH neutro, podendo ao final ser seco em estufa a 150°C por 1 h. A Equação 11 refere-se a esse procedimento (redução do selênio):



As determinações realizadas pelos métodos colorimétrico (Hoste & Gillis, 1955) e absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (Bulska & Pyrzynska, 1997) atestaram a ineficácia do procedimento de precipitação, adversamente ao relatado na literatura (Afonso et al., 2003). Entretanto, entende-se que, com a significativa redução no volume de resíduo armazenado, outras alternativas podem ser testadas, como a co-precipitação do selênio com cloreto férrico em meio alcalino, procedimento esse que é empregado com sucesso na remoção de As em água (Meng et al., 2001) ou mesmo pode-se optar pelo envio deste para incineração.

4.3.6 Tratamento de fenol

Nos ensaios realizados para tratamento da solução residual preparada em laboratório, contendo 100 mg L⁻¹ de fenol, observou-se que, após três horas de reação, em praticamente todas as condições testadas os resultados foram satisfatórios, exceção feita a E3 e E6, respectivamente os tratamentos que envolveram a decomposição do fenol meio de H₂O₂ + UV e TiO₂ + UV. Nos demais ensaios, como pode ser verificado na Figura 21, os resultados da eficiência dos tratamentos se assemelham. Ressalta-se que, uma preocupação surgida durante as práticas de tratamento relacionou-se ao controle da temperatura do sistema, a fim de se evitar

uma possível volatilização do fenol com a elevação da temperatura da solução. Assim sendo, foi possível controlar a temperatura da solução em valores inferiores a 45 °C em todos os tratamentos, com o auxílio de um banho de gelo (Figura 6). Análise realizada em uma solução controle contendo 100 mg L⁻¹ de fenol, deixada pelo período de 3 h, sob agitação constante, em banho-maria a 45 °C, mostrou que a concentração de fenol na solução permanece constante nessas condições.

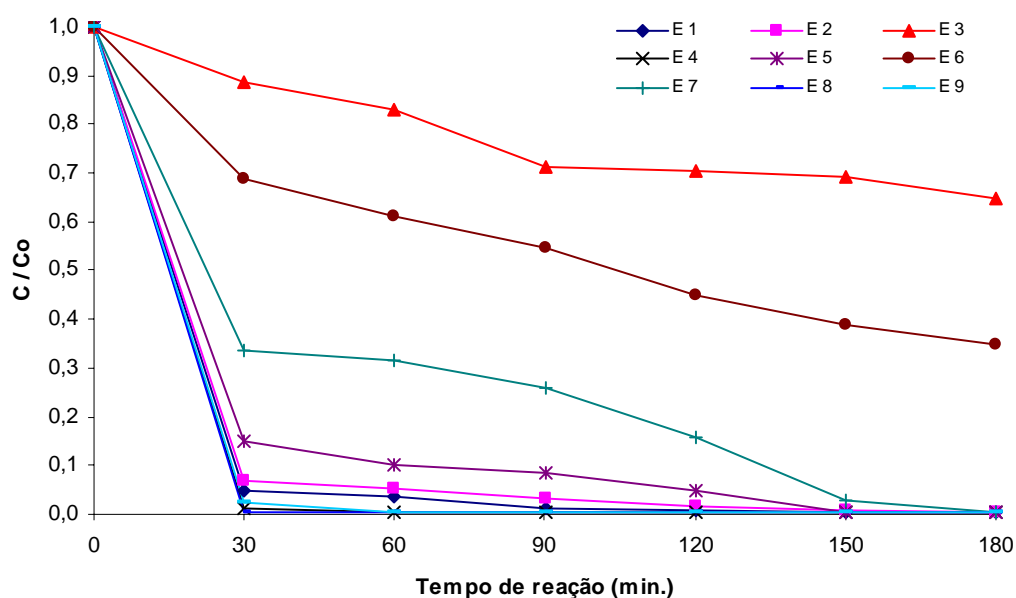


Figura 21 – Testes para o tratamento de solução residual contendo 100mg L⁻¹ de fenol, sendo: E1) H₂O₂ + Fe²⁺; E2) H₂O₂ + Fe³⁺; E3) UV + H₂O₂; E4) UV + H₂O₂ + Fe²⁺; E5) UV + H₂O₂ + Fe³⁺; E6) UV + TiO₂; E7) UV + TiO₂ + H₂O₂; E8) UV + TiO₂ + H₂O₂ + Fe²⁺; e E9) UV + TiO₂ + H₂O₂ + Fe³⁺.

Considerando que a simples reação química entre o fenol e peróxido catalisada por sais de ferro bi ou tri-valente proporciona resultado satisfatório para o tratamento da solução testada, torna-se desnecessário o emprego da irradiação artificial (UV), resultando em economia de energia e, também, permitindo o

tratamento de maior volume de resíduo por batelada. Todavia, para o tratamento de uma outra molécula, o sistema pode ser vantajoso.

Posteriormente à definição da forma de tratamento mais adequada, testou-se também a eficiência do tratamento empregando soluções contendo 1 e 10 g L⁻¹ de fenol, bem como em amostra real estocada, quantificada em 2,2 g L⁻¹ de fenol. Para isso, manteve-se a mesma relação em peso C₆H₅OH:H₂O₂ empregada nos testes iniciais (1:6), e testou também relação duas vezes maior (1:12).

Conforme caracterizado na Figura 22, na medida em que se aumenta a concentração inicial do resíduo a ser tratado, diminui a eficiência do processo, mesmo quando adicionado excesso de H₂O₂. Isso faz com que as concentrações de fenol verificadas nas soluções tratadas sejam demasiadamente elevadas para permitir o descarte na forma de efluente, cujo limite para emissão é de 0,5 mg L⁻¹ (Brasil, 1986).

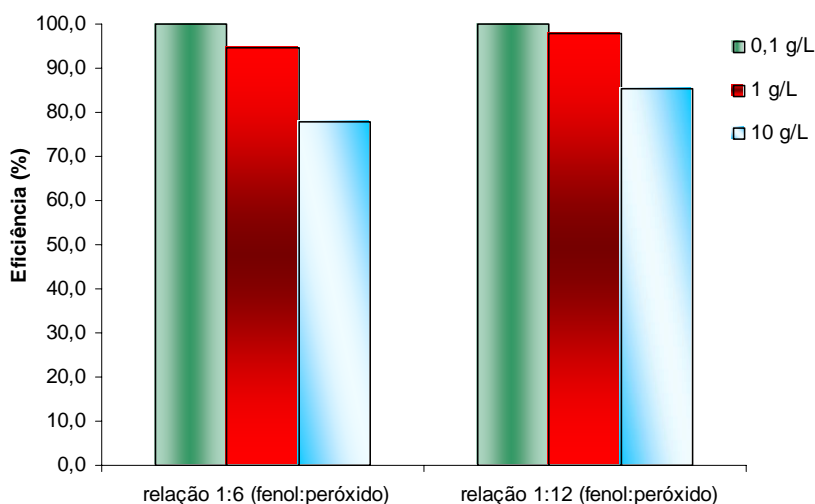


Figura 22 – Testes para o tratamento de solução residual contendo 0,1, 1 e 10 g L⁻¹ de fenol, utilizando relações em peso C₆H₅OH:H₂O₂ de 1:6 e 1:12.

Assim sendo, para que o tratamento possa ser empregado em rotina, seria preciso uma grande diluição na concentração de fenol do resíduo, gerando maior volume de resíduos. De forma similar, o tratamento realizado em amostra real de resíduo armazenado no depósito da instituição (passivo) também foi ineficiente. Há

que se ressaltar, porém, que as soluções residuais geradas atualmente em rotina na Instituição possuem baixas concentrações em fenol (aproximadamente 100 mg L^{-1}), e essas são passíveis de tratamento. Já o elevado volume de resíduo passivo armazenado deverá ter como destino a incineração.

4.3.6.1 Teste de Toxicidade Empregando Solução Residual Contendo Fenol Antes e Após o Tratamento

Os testes toxicológicos realizados corroboraram a redução da toxicidade do efluente tratado. No caso do ensaio realizado com diluições sucessivas da solução residual contendo 100 mg L^{-1} de fenol, chegou-se a um valor de CE/CI50 (concentração que proporciona 50% de efeito de inibição) da ordem de $6,7 \text{ mg L}^{-1}$ de fenol, (valores dos cálculos estatísticos: $\text{CE/CI50} = 6,6889 \text{ mg L}^{-1}$; limite de confiança entre $4,2441$ e $10,6124 \text{ mg L}^{-1}$), calculado pelo método das médias móveis. Na Tabela 11 são apresentadas as médias dos crescimentos radiculares dos bulbos de cebola (*allium cepa*) após ensaio semi-estático de 72 h de duração. Ressalta-se que esses valores representam média de 5 repetições por tratamento, uma vez que iniciaram-se os testes com 7 repetições e excluíram-se os dois tratamentos cuja resposta (crescimento) foi menos significativa.

Na série de tratamentos empregando o resíduo tratado através da reação de Fenton, realizada concomitantemente, não atingiu-se inibição de 50 % do crescimento radicular em relação ao controle (Tabela 12), não sendo possível, dessa maneira, determinar CE/CI50. Esse resultado se traduz num indicativo de que o resíduo tratado é de toxicidade inferior à solução original, como pode ser visto na Figura 23. Exemplos dos bulbos empregados nos ensaios podem ser vislumbrados na Figura 24.

Tabela 11 – Média do crescimento das raízes de cebola em teste semi-estático (72 h) realizado em resíduo contendo fenol antes do tratamento químico.

Fenol (mg L ⁻¹)	Crescimento (mm)	% inibição
100 (1:1)	9,3	65,8
33,3 (1:3)	10,3	62,1
11,1 (1:9)	10,8	60,4
3,7 (1:27)	13,1	52,1
1,2 (1:81)	18,2	33,3
0,4 (1:243)	22,8	16,6
Controle	27,3	0

Tabela 12 – Média do crescimento das raízes de cebola em teste semi-estático (72 h) realizado em resíduo contendo fenol após tratamento químico empregando H₂O₂ e Fe²⁺ (Reação de Fenton).

Diluições	Crescimento (mm)	% inibição
1:1	22,7	17,0
1:3	23,2	15,1
1:9	23,3	14,5
1:27	24,1	11,8
1:81	25,9	5,2
1:243	26,6	2,7
Controle	27,3	0

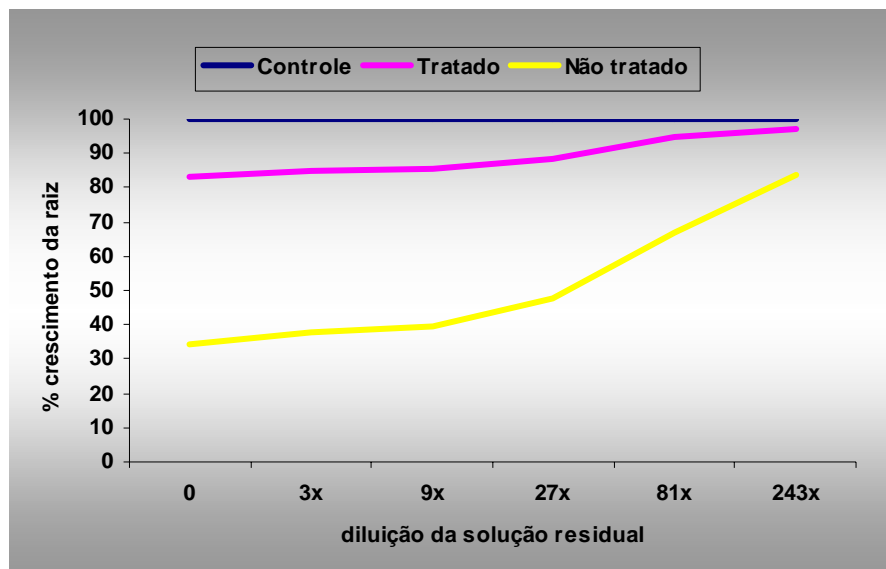


Figura 23 – Comparação entre o crescimento radicular de bulbos de cebola em solução residual contendo fenol antes e após tratamento químico (série de diluições entre 1 e 243 vezes).

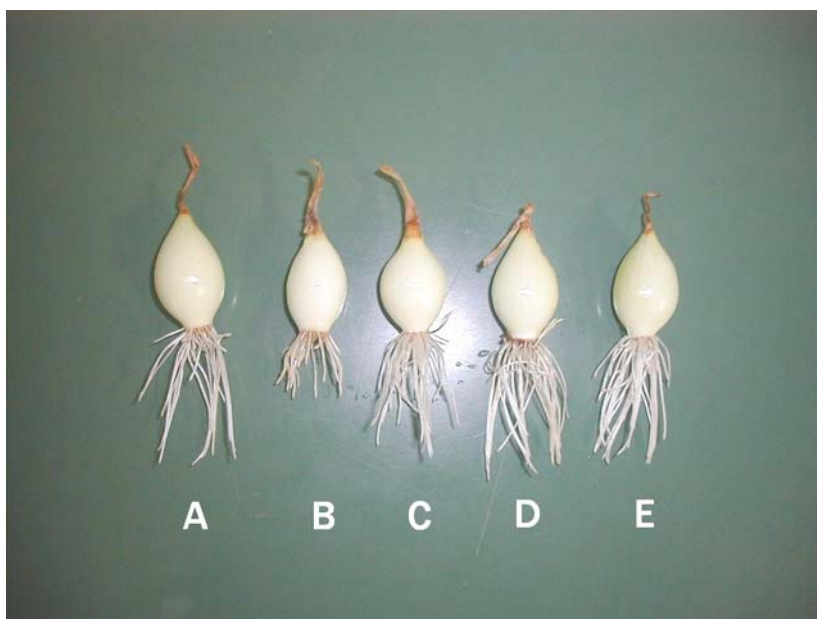


Figura 24 – Crescimento radicular dos bulbos de cebola empregados nos testes, sendo as soluções testadas: A – controle; B – fenol 100 mgL^{-1} ; C – fenol $0,4 \text{ mgL}^{-1}$; D – resíduo tratado (1:243); E – resíduo tratado (1:1).

A interpretação dos resultados obtidos indica que o tratamento deve ter proporcionado a mineralização do fenol, ou ainda a formação de alguns compostos intermediários mais hidrolizados, como o catecol, o hidroquinona ou a benzoquinona (Okamoto et al., 1985).

4.3.7 Recuperação de prata

4.3.7.1 Resíduos líquidos contendo Ag

A eficiência determinada em testes realizados no CENA/USP comprovou a viabilidade do tratamento proposto para os resíduos líquidos contendo Ag. A recuperação da Ag (na forma de Ag_2O) inicialmente contida na solução residual teórica ($1,08 \text{ g L}^{-1}$ de solução residual de DQO; $1,25 \text{ g L}^{-1}$ de solução residual de análise de proteínas e $2,87 \text{ g L}^{-1}$ de solução residual de SVA), em função do volume processado, pode ser observada na Tabela 13. Nota-se que, para ambas as soluções testadas, a eficiência da recuperação foi elevada, sendo a média geral de aproximadamente 98 %.

Tabela 13 – Recuperação da prata, na forma de Ag_2O , proveniente das soluções (base de 1 L de solução) geradas nos três procedimentos analíticos (média de 3 repetições).

Solução residual	Massa Teórica* Ag_2O (g)	Massa Obtida Ag_2O (g)	Rendimento (%)
DQO	1,08	$1,12 \pm 0,06$	$103,7 \pm 5,6$
Análise de proteínas	1,25	$1,20 \pm 0,03$	$96,0 \pm 2,5$
SVA	2,87	$2,70 \pm 0,07$	$94,1 \pm 2,6$
<i>Média</i>			$97,9 \pm 2,9$

* valor obtido a partir da estequiometria dos métodos analíticos utilizados.

Após a determinação do rendimento do processo, por gravimetria, empregou-se a Ag recuperada na forma de Ag_2O para a determinação do teor de S (% de S na amostra) e isotópica (% átomos de ^{34}S) em amostras vegetais padrão (amostras do Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal – ano 12 – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas). Os resultados relacionados com o teor de S nas amostras (g kg^{-1} de MS), utilizando-se Ag_2O obtido das soluções residuais de DQO, foram comparados àqueles onde se empregou o Ag_2O Sigma p.a.. A Tabela 14 apresenta esses dados, bem como os testes estatísticos realizados (teste t pareado de Student). A mesma tabela contém ainda os resultados médios da concentração de S nas amostras avaliadas dentro do programa de intercalibração (56 laboratórios).

As determinações dos teores de S empregando Ag_2O recuperado proporcionaram resultados em conformidade estatística com os valores de referência, sendo ainda mais próximos destes que quando comparado ao reagente Sigma p.a. (Tabela 14).

Os resultados obtidos caracterizaram a viabilidade do emprego dessa prática em atividades de rotina, proporcionando vantagens em termos ambientais e econômicos. Vale ressaltar que o custo aproximado de Ag_2O Sigma p.a. é de R\$ 15,00 o grama (aproximadamente U\$ 5,00), enquanto os reagentes usados para essa recuperação, bem como os equipamentos empregados, dispensam grandes investimentos. Estima-se que os resíduos provenientes das determinações de DQO, SVA e proteínas, provenientes dos laboratórios de pesquisa do CENA/USP, totalizem 450 a 500 g de Ag anualmente. Esse material, na forma de Ag_2O , pode ser avaliado em aproximadamente R\$ 7.500,00 (Sete mil e quinhentos reais), e pode ser recuperado, a partir do resíduo inicial, com custo muito baixo (cerca de R\$ 200,00).

Além da recuperação da prata, a solução residual da determinação de DQO ainda contém outros metais pesados (principalmente mercúrio e cromo), presentes na solução sobrenadante resultante da primeira etapa de precipitação (reação com NaCl), descrita no fluxograma apresentado na Figura 7.

Tabela 14 – Concentração de S (g kg^{-1} de MS) em amostras vegetais do Programa de Intercalibração (valor médio de 56 laboratórios), empregando-se Ag_2O recuperado e o reagente Sigma p.a. (3 repetições).

Amostra	Ag_2O recuperado ⁽¹⁾ (g kg^{-1} de MS)	Ag_2O Sigma p.a. ⁽²⁾ (g kg^{-1} de MS)	Valor de referência ⁽³⁾ (g kg^{-1} de MS)
CITRUS	2,29 ± 0,21	2,06 ± 0,19	2,25 ± 0,24
CAFÉ	1,89 ± ,16	1,80 ± 0,16	1,92 ± 0,22
INT 02	1,56 ± 0,14	1,51 ± 0,15	1,44 ± 0,13
INT 04	1,80 ± 0,17	1,79 ± 0,16	1,95 ± 0,21
INT 08	2,59 ± 0,19	2,58 ± 0,22	2,61 ± 0,23
INT 09	7,36 ± 0,76	7,30 ± 0,82	7,37 ± 1,30
INT 13	1,52 ± 0,13	1,50 ± 0,13	1,85 ± 0,25
INT 14	3,56 ± 0,37	3,50 ± 0,16	4,24 ± 0,54
INT 15	2,60 ± 0,22	2,55 ± 0,23	2,76 ± 0,26
INT 08	1,90 ± 0,18	1,88 ± 0,18	2,22 ± 0,19
<i>Teste t pareado^a</i>	2,06ns ^b	2,36ns	

⁽¹⁾ determinação do teor de S (amostras orgânicas) utilizando-se Ag_2O recuperado do resíduo;

⁽²⁾ determinação do teor de S (amostras orgânicas) utilizando-se Ag_2O sigma P.A.;

⁽³⁾ valor de referência do teor de S referente aos 56 laboratórios participantes do programa de intercalibração.

^ateste t referente aos valores de teor de S nas amostras do programa de intercalibração; ^bvalor de t seguido de ns representa não significativo no nível de significância de 1 % de probabilidade

Embora não seja a intenção detalhar também os procedimentos adotados para o tratamento dessa solução, o princípio baseou-se na precipitação dos metais pesados nas formas de hidróxidos e sulfetos, resultando em resíduos sólidos a serem temporariamente estocados em depósito apropriado. Esses procedimentos se fazem

necessários até que a solução resultante contenha concentrações de Hg e Cr inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e 5mg L^{-1} , respectivamente, podendo ser descartada na forma de efluente (Brasil, 1986).

4.3.7.2 Resíduos sólidos contendo Ag

A recuperação da Ag proveniente do processo de conversão de S-orgânico a S-sulfato em amostras vegetais foi avaliada em resíduos com diferentes massas do metal. Desta forma, foi possível verificar a eficiência ou rendimento do processo em resíduo contendo entre 1,09 a 8,11 g de Ag na forma metálica. No Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP, estima-se que 100 g de Ag possam ser recuperadas anualmente com o processo descrito no trabalho (R\$ 1.500,00).

A Tabela 15 apresenta os dados obtidos para seis ensaios realizados, a partir de resíduos sólidos provenientes das determinações isotópicas (% em átomos de ^{34}S) e teor de S (% S) em amostras vegetais. Esses dados mostram que o rendimento do processo de recuperação de Ag da forma metálica para Ag_2O é, em média, de $88,7 \pm 0,6$ %. O Ag_2O obtido através do procedimento desenvolvido pôde, também, ser utilizado novamente na etapa de oxidação do S-orgânico (enxofre combinado) a S-SO_4^{2-} , em substituição ao produto grau analítico. Deve-se ainda destacar que o processo é viável economicamente e possibilita a reciclagem deste importante metal.

No total, os resultados experimentais indicam que é possível recuperar anualmente cerca de 500 g de Ag a partir de resíduos aquosos provenientes das análises de DQO, SVA e proteínas, e outras 100 g do metal a partir de resíduos sólidos gerados no processo de determinação de S (%) e ^{34}S (% átomos de ^{34}S) em amostras vegetais. Os métodos utilizados possibilitam a recuperação aproximada de 98 e 89 % da prata contida nos resíduos aquosos e sólidos, respectivamente, proporcionando assim retorno ambiental e econômico, sendo possível recuperar cerca de R\$ 9.000,00 anualmente a partir dos resíduos provenientes dos laboratórios de pesquisa do CENA/USP.

Tabela 15 – Rendimento do processo de reciclagem da prata proveniente de resíduos sólidos do processo de combustão de S-orgânico.

Massa de prata residual (g)	Massa de Ag₂O obtida (g)	Massa de prata recuperada (g)	Rendimento do processo (%)*
1,93	1,86	1,73	89,6
8,11	7,92	7,38	91,0
1,97	1,83	1,71	86,8
2,49	2,34	2,18	87,6
3,83	3,63	3,38	88,3
1,09	1,04	0,97	89,0
<i>Média ± sd**</i>			88,7 ± 0,6

* Rendimento = (massa de prata recuperada/massa de prata residual) . 10²

** sd = desvio padrão da média

4.3.8 Reciclagem de lâmpadas contendo mercúrio

Visando destinar adequadamente cerca de 4000 unidades de lâmpadas, procedeu-se o envio destas para a Apliquim Tecnologia Ambiental, empresa especializada na reciclagem de lâmpadas. No processo utilizado, as lâmpadas são descontaminadas e o mercúrio absorvido é reciclado, garantindo o gerenciamento correto do passivo ambiental e o reaproveitamento total dos materiais das lâmpadas, incluindo o vidro e o alumínio (bases).

Após serem efetuados os procedimentos de reciclagem pela empresa contratada, foi emitido certificado de descontaminação das lâmpadas (termo de responsabilidade – documento de remessa n° 5180).

4.3.9 Tratamento de Resíduos Gasosos

Os lavadores de gases instalados, num total de 11 unidades, sendo 8 para vapores ácidos (Figura 25) e 3 para vapores orgânicos (Figura 26), vêm sendo monitorados semanalmente (lavadores para vapores ácidos), de forma a evitar a emissão de gases para o ambiente. Esse procedimento de rotina permitiu estimar que um sistema que comporta inicialmente 200 L de solução de hidróxido de sódio 0,1% m/v (pH aproximado de 12,5), demora aproximadamente 5 meses para atingir valores de pH entre 6,0 e 8,0, quando é então realizado o descarte da solução salina e preparado novo volume da solução alcalina.



Figura 25 – Lavador de gases para tratamento de vapores ácidos, acoplado ao sistema de exaustão de capela instalada no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do CENA/USP.



Figura 26 – Lavador de gases para tratamento de vapores orgânicos, acoplado ao sistema de exaustão de capela instalada no Laboratório de Biotecnologia Vegetal do CENA/USP.

No controle dos lavadores de gases para vapores orgânicos, não há procedimento para aferir o instante da saturação do carvão ativado. Preventivamente, optou-se pela substituição do filtro de carvão anualmente, pois as operações realizadas que carecem dessa filtração são diminutas, razão pela qual estipulou-se essa frequência mínima.

É importante frisar que ações no sentido de prevenir a poluição do ar são urgentes. Para exemplificar a dimensão do problema, o professor Paulo Saldiva, coordenador do Laboratório de Poluição Atmosférica da Faculdade de Medicina da

USP, salienta que a poluição do ar é responsável direta pela morte de 15 a 20 pessoas diariamente apenas na cidade de São Paulo. Em termos de prejuízos financeiros, a poluição atmosférica pode significar até US\$ 400 milhões, desde que computados todos os custos envolvidos, desde gastos com saúde pública até perda de horas trabalhadas.¹

4.4 Ferramentas Facilitadoras de Gestão

4.4.1 Sistema de Informatização

Com o andamento da implantação do PGR, foi elaborada uma página de rede, alocada primeiramente na intranet, a qual tem sido uma importante ferramenta de gestão. Acessando à página inicial, apresentada na Figura 27, o usuário tem as opções de se direcionar aos seguintes “links”:

a) histórico – é apresentado um breve histórico referente aos primeiros trabalhos envolvendo a questão dos resíduos químicos na instituição;

b) laboratórios – são listados os laboratórios participantes do PGRQ-CENA/USP;

c) resíduos gerados – são apresentadas tabelas discriminando os principais resíduos ativos gerados em cada laboratório da instituição (dados fornecidos pelos técnicos e docentes dos laboratórios);

d) banco de resíduos – trata-se de um programa de controle de estoque do volume dos resíduos que adentra e é retirado do depósito de resíduos da Instituição, onde esses volumes são acondicionados temporariamente em recipientes apropriados (Figura 28);

e) gerenciamento – fornece informações sobre os procedimentos necessários para caracterização de substâncias desconhecidas, classes de resíduos, incompatibilidade de produto, normas de segurança e métodos para tratamento químico;

¹ Entrevista concedida ao jornal Diário de São Paulo aos 7 dias do mês de setembro de 2003.



Figura 27 – Página principal (inicial) do PGRQ-CENA/USP, com os “links” de acesso para os serviços oferecidos.



Figura 28 – Programa de controle de estoque de resíduos químicos, desenvolvido no Laboratório de Informática do CENA/USP.

The screenshot shows a web browser window titled 'Laboratório de Tratamento de Resíduos - Microsoft Internet Explorer'. The address bar shows 'http://intranet.cena.usp.br/residuos/'. The page content is titled 'Cadastro de Ordens de Serviços'. On the left, there is a vertical navigation menu with buttons for: Principal, Histórico, Laboratórios, Resíduos Gerados, Banco de Resíduos, Gerenciamento, Ordem de Serviço (highlighted), Produtos químicos, Equipe, Contato, Referências, Águas, Fotos, and Documentos. The main form area contains the following fields:

- Solicitante: Carlos Alberto Dorelli (dropdown menu)
- Tipo de Serviço: Retirada (dropdown menu)
- Descrição do Problema: Retirar 20 litros de solução contendo etanol 20 % v/v no Laboratório de Ecotoxicologia (text area)

At the bottom of the form is an 'Enviar' button. The status bar at the bottom of the browser window shows 'Concluído' and 'Internet'.

Figura 29 – Solicitação interna de ordem de serviço para coleta de resíduos gerados nos laboratórios da Instituição.

f) ordem de serviço – permite ao usuário (docente, discente ou servidor de algum laboratório da Instituição) solicitar a retirada de um ou mais volumes de resíduos de seus laboratórios, ou qualquer outra informação pertinente (Figura 29);

g) produtos químicos – apresenta informações sobre aproximadamente 200 produtos químicos diferentes, comumente empregados em análises e demais procedimentos laboratoriais (resumos das fichas MSDS – Material Safety Date Sheet);

h) equipe – listagem dos agentes multiplicadores, em sua maioria técnicos que atuam nos laboratórios da Instituição e auxiliam na implantação do PGR;

i) contato – apresentam-se os e-mails e telefone de contato dos integrantes do grupo de trabalho do LTR;

j) referências – são listadas algumas referências e páginas na internet sobre o tema;

k) águas – são apresentados dados relativos à implantação do Programa de

Gestão de Águas Servidas na Instituição, realçando a importância da minimização nos consumos de água e energia.

l) fotos – várias etapas da implantação do PGR são ilustradas;

m) documentos – esse espaço é destinado à disponibilização de documentos importantes relacionados ao tema, como a recém publicada Portaria nº 169, datada de 21 de fevereiro de 2003, onde é estabelecida pelo Ministério da Justiça uma nova relação de produtos químicos controlados pelo Departamento de Polícia Federal, estando sujeitos ao controle e fiscalização um total de 145 produtos.

4.4.2 Procedimentos de Rotulagem, Transporte e Armazenamento de Resíduos

A questão da segurança em química é indissociável quando decide-se pela implantação de um PGR. Isso ponderado, houve a preocupação em fornecer a todos os laboratórios de pesquisa materiais adequados para armazenagem provisória de resíduos gerados nas atividades de pesquisa e ensino, bem como para transporte de produtos químicos e resíduos. Dentre esses, deve-se destacar a utilização de frascos (2,5 e 4,0 L) em polietileno de baixa densidade, que evitam a quebra do vidro disposto em seu interior em caso de choque físico, impedindo o derramamento do resíduo estocado (Figura 30), e outros recipientes para transporte de volumes diminutos (até 500 mL), frascos de segurança para solventes com corta chamas, frascos em borracha, entre outros. Armários especiais (produtos corrosivos e inflamáveis) também foram fornecidos para alguns laboratórios para permitir o armazenamento correto dessas substâncias.

Fazendo uso desses materiais, os responsáveis coletam os resíduos gerados em frascos de vidro devidamente rotulados, utilizando rótulo padrão próprio, elaborado e fornecido pelo LTR para essa finalidade (Figura 31). No instante em que o volume armazenado nesses recipientes atinge cerca de 80 % da capacidade do frasco, o responsável informa o LTR (via intranet), que realizará os procedimentos de coleta e armazenamento provisório do resíduo, aguardando a destinação final

(incineração, tratamento, entre outras). No depósito, os resíduos gerados em rotina são dispensados em bombonas rotuladas de 50 L de capacidade (Figura 32).



Figura 30 – Recipiente em polietileno de baixa densidade para acondicionamento de frascos de vidro de 4,0 L de capacidade contendo resíduos químicos.

 CENA Centro de Energia Nuclear na Agricultura	
FICHA DE IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUO PARA COLETA EM LABORATÓRIO	
Constituinte(s): _____	
Concentração: _____	
Quantidade: _____	
Lab. Gerador: _____	
Data: _____	Horas: _____
Responsável/Coleta: _____	
<small>SE NÃO ESTIVER HABILITADO, NÃO MANIPULE ESTE PRODUTO</small>	

Figura 31 – Rótulo padrão próprio desenvolvido para a correta identificação dos resíduos químicos nos laboratórios de origem.



Figura 32 – Bombona de 50 L de capacidade usada para acondicionamento de resíduos químicos no depósito de resíduos, devidamente identificada com rótulo desenvolvido para essa finalidade.

4.4.3 Treinamento de Pessoal

Desde o início da implantação do PGR, vêm sendo realizados seminários trimestrais no âmbito da Instituição, visando a divulgação e acompanhamento das ações institucionais no setor, bem como a capacitação de técnicos de laboratório (agentes multiplicadores), contando ainda com a participação de alunos, estagiários e docentes dos laboratórios participantes do Programa. Essas reuniões funcionam como um fórum permanente, onde são discutidas estratégias de ação, procurando engajar os participantes, de modo a disseminar paulatinamente as práticas de gerenciamento.

Além de assuntos internos, esse espaço é também utilizado para exposições de convidados, abordando assuntos correlatos. Em uma dessas oportunidades, por

exemplo, o engenheiro José Mazinho (Empresa BALASKA) realizou uma palestra sobre a utilização e importância do uso de EPI's e EPC's em laboratórios (Figura 33).



Figura 33 – Seminário de treinamento de pessoal, destinado à implantação do PGRQ do CENA/USP, realizado no anfiteatro Admar Cervellini.

4.4.4 Divulgação

A divulgação para público alvo externo das práticas de gerenciamento é tão fundamental quanto a própria implementação do PGR, uma vez que esse tipo de posicionamento pode ser capaz de contribuir para uma significativa mudança de atitude, visto que o cenário vislumbrado na maioria das universidades do país é de extremo descaso. Também é importante começar cedo, razão pela qual decidiu-se realizar trabalho junto a alunos de escolas de 2º grau de Piracicaba que realizam aulas práticas de laboratório, no qual foram proferidas palestras e agendadas visitas no CENA/USP para demonstração de atividades práticas de gerenciamento (Figura 34).

Uma importante ferramenta de divulgação foi materializada na elaboração de um vídeo (VHS, vídeo/cd e DVD) com duração de 17 min sobre o Programa de Gerenciamento do CENA/USP. Uma cópia desse vídeo, no formato DVD, está anexada nessa Tese (Anexo 1).

Outra forma de divulgação foi a participação em eventos científicos e de divulgação com exposição de trabalhos nas formas oral e de painel, e a publicação de trabalhos e textos sobre a temática em revistas de circulação e páginas da internet. Merece menção também o oferecimento na Instituição de um curso apostilado (cd room) intitulado “Curso de Segurança em Química e Gerenciamento de Resíduos e Águas Servidas”, ministrado entre os dias 29 de outubro e 4 de novembro de 2003, para técnicos e docentes de universidades circunvizinhas (UNIMEP, ESALQ/USP, FOP/UNICAMP e EEP).



Figura 34 – Atividade de divulgação das práticas de gerenciamento e segurança em química, realizada junto a uma escola secundarista da região de Piracicaba - SP.

4.5 Purificação de Água

4.5.1 Central de Produção de Água Desionizada

Com a conclusão da montagem do sistema proposto (investimento de R\$ 35.000,00), apresentado na Figura 35, iniciou-se a produção e distribuição de água desionizada no CENA/USP, a partir do segundo semestre do ano de 2002. Desse modo, puderam então ser avaliados os parâmetros de interesse tanto na água produzida e armazenada como nas etapas de regeneração das resinas.



Figura 35 – Central de produção de água desionizada para fornecimento aos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP. No detalhe, as colunas contendo resinas, o esterilizador UV e o medidor de condutividade.

4.5.2 Qualidade da Água Produzida

Com respeito à qualidade da água desionizada produzida, alíquotas coletadas durante um ciclo de produção (até a saturação das resinas) permitiram observar que a condutividade variou entre 0,2 e 1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e o pH entre 6,5 e 7,5. Embora as medidas tenham sido realizadas no instante da produção, pôde-se verificar, posteriormente, que não havia variações nesses parâmetros quando a água é estocada por um período curto de tempo (aproximadamente duas semanas).

Medidas do volume de água produzida até a saturação das resinas, em cada sistema de produção dimensionado, permitam estimar que a capacidade de produção é de aproximadamente 15, 10 e 5 m^3 , respectivamente para os sistemas 1, 2 e 3.

A elevada pureza da água desionizada produzida é atestada também pelas baixas concentrações de algumas das principais espécies inorgânicas e orgânicas analisadas em comparação às verificadas na água de abastecimento público, apresentadas na Tabela 16. Sobre as espécies orgânicas analisadas, cabe ressaltar que foram quantificados 60 compostos orgânicos voláteis (principalmente halogenados), mas a concentração da grande maioria foi inferior ao limite de detecção da técnica ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), razão pela qual somente 3 compostos são discriminados nessa mesma tabela.

Como na operação do sistema de troca-iônica a água não é levada à ebulição, o que ocorre na destilação, as colunas contendo resinas acabam não retraindo microorganismos presentes na água de abastecimento público. Para realizar a desinfecção da água produzida, a solução adotada foi o uso de um esterilizador UV acoplado ao sistema após a saída da água das colunas de troca-iônica.

Testes realizados mostraram que a água de abastecimento público apresentava $1,9 \times 10^3 \text{ UFC mL}^{-1}$ e, após desmineralização no sistema de troca iônica, a quantidade de colônias aumentava para $2,5 \times 10^4 \text{ UFC mL}^{-1}$, o que indica que as resinas de troca-iônica constituem-se em ambiente propício para a proliferação de bactérias, uma vez que o número de colônias encontrado foi maior que o verificado

na água de abastecimento. Levando esse parâmetro em consideração, a água produzida pode tornar-se inadequada para uso em laboratórios que realizam análises biológicas. O equipamento esterilizador Trojan UV-MAX utilizado mostrou-se eficiente na desinfecção da água, não sendo detectado crescimento de colônias de bactérias nas amostras de água analisadas no instante da produção. Entretanto, nas amostras de água analisadas armazenadas por curto período de tempo (até duas semanas) nas caixas de distribuição (inox), pôde-se verificar elevado número de colônias de bactérias ($2,9 \times 10^5$ UFC mL⁻¹). Ocorre que o armazenamento da água durante o período de alguns dias acaba por facilitar o crescimento de colônias de bactérias, o que pode ser verificado tanto nas caixas de aço inoxidável como nos recipientes disponíveis em cada laboratório.

Estudo realizado referente à estocagem da água desionizada e esterilizada, armazenada em recipientes de PVC, PET e inox com irradiação UV-C, em intervalos de 3, 7 e 14 dias, permitiram aferir as oscilações de número de colônias de bactérias, pH e condutividade. Ressalta-se que, num primeiro ensaio, a água foi coletada no instante de produção e, no segundo, foi coletada da caixa de abastecimento localizada na Casa de Vegetação do CENA/USP.

Os resultados obtidos, verificados na Tabela 17, ressaltam a significativa redução (99,9 %) no crescimento bacteriano na água armazenada no recipiente em inox tanto quando armazenada água isenta de microorganismos quanto no segundo teste, onde a água armazenada já continha inicialmente $4,3 \times 10^4$ UFC mL⁻¹. Quanto à condutividade e pH, pouca variação foi verificada no período de armazenamento testado.

Tabela 16 – Concentrações (mg L⁻¹) de algumas das principais espécies inorgânicas e orgânicas analisadas em amostras de água de abastecimento e desionizada

Espécie	AAP¹	ADTI²	ADEUV³	ADCPD⁴
Cu	< 0,0036	< 0,0036	< 0,0036	< 0,0036
Mn	< 0,0051	< 0,0051	< 0,0051	< 0,0051
Fe	0,0152	< 0,0048	< 0,0048	< 0,0048
Cd	< 0,0009	< 0,0009	< 0,0009	< 0,0009
Cr	0,0019	< 0,0009	< 0,0009	< 0,0009
Ni	< 0,0402	< 0,0402	< 0,0402	< 0,0402
Sr	0,2176	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Ba	< 0,4464	< 0,0030	< 0,0030	< 0,0030
Si	4,2354	0,0807	0,0789	0,0801
P	< 0,0288	< 0,0288	< 0,0288	< 0,0288
Ca	39,1203	< 0,0660	< 0,0660	< 0,0660
Mg	5,8689	< 0,0099	< 0,0099	< 0,0099
Na	5,7295	< 0,0426	< 0,0426	< 0,0426
K	2,8241	< 0,0126	< 0,0126	< 0,0126
S	9,6248	< 0,0147	< 0,0147	< 0,0147
Al	< 0,0099	< 0,0099	< 0,0099	< 0,0099
C orgânico	0,916	0,204	0,169	0,186
C inorgânico	6,486	0,102	0,070	0,066
Tolueno	0,0013	0,0017	0,0015	0,0015
Clorofórmio	0,1470	0,0078	0,0085	0,0021
Bromodiclorometano	0,0078	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005

¹AAP = água de abastecimento público; ²ADTI = água desionizada pelo sistema de troca iônica; ³ADEUV = água desionizada e esterilizada com radiação ultravioleta; ⁴ADCPD = água desionizada coletada nos pontos de distribuição.

Tabela 17 – Análises de crescimento bacteriano, pH e condutividade em água armazenada em recipientes de INOX, PVC e PET pelo período de até duas semanas.

Recipiente	Teste*	Período (dias)	UFC mL ⁻¹	pH	Condutiv. (μS cm ⁻¹)	
INOX	1	0	0	7,6	0,8	
		3	1,0 x 10 ²	7,3	1,1	
		7	2,2 x 10 ²	7,3	1,3	
		14	1,7 x 10 ²	7,0	1,9	
	2	0	4,3 x 10 ⁴	7,9	0,6	
		3	5,2 x 10 ¹	8,1	1,3	
		7	6,1 x 10 ¹	7,7	1,2	
		14	3,8 x 10 ¹	7,8	2,1	
		PVC	0	0	7,2	0,7
			1	3	3,6 x 10 ⁴	7,2
7	4,0 x 10 ⁴		6,9	1,8		
14	2,5 x 10 ⁴		7,1	2,8		
2	0		5,3 x 10 ⁴	6,8	0,7	
	3		6,9 x 10 ⁴	7,0	0,9	
	7	4,0 x 10 ⁴	7,0	1,1		
	14	4,1 x 10 ⁴	7,1	1,5		
PET	1	0	0	7,4	0,6	
		3	3,2 x 10 ⁴	7,5	0,8	
		7	9,3 x 10 ³	7,8	1,2	
		14	1,8 x 10 ⁴	7,5	1,3	
	2	0	8,6 x 10 ⁴	6,9	0,8	
		3	3,1 x 10 ⁴	6,8	1,6	
		7	3,7 x 10 ⁴	7,4	1,6	
		14	5,2 x 10 ⁴	7,0	2,4	

* Teste 1 refere-se ao armazenamento de água coletada no instante da produção, após desinfecção empregando luz UV; Teste 2 refere-se ao armazenamento de água coletada nos reservatórios instalados no interior da Casa de Vegetação (água produzida há alguns dias).

4.5.3 Regeneração das Resinas

Após a saturação das resinas em um ciclo de produção no Sistema 2, avaliou-se a regeneração empregando-se soluções de HCl e NaOH 1 mol L⁻¹, nas resinas catiônica e aniônica, respectivamente, em fluxo de 300 mL min⁻¹. Nesse sistema, pôde-se determinar que as colunas de resina aniônica e catiônica apresentam volume aproximado de 35,8 e 35,6 L, respectivamente, quando carregadas com OH⁻ (aniônica) e H⁺ (catiônica) e equilibradas em água.

A verificação do nível de regeneração dos sítios ativos da resina aniônica à forma R-OH⁻, realizada através da titulação de amostras coletadas a cada 3 litros de solução eluída, mostrou que, à partir da 11^a amostra coletada (referente a 33 L de solução eluída), aumentou acentuadamente a eluição de íons OH⁻ (Figura 36). Entretanto, embora reduzida a relação de troca iônica, continuou-se a regeneração até a retirada da 50^a amostra (150 L de solução eluída). A eluição utilizando solução de NaOH 1 mol L⁻¹ é boa, pois consegue-se eluir os ânions com 150 L dessa solução em 35,8 L de resina, o que significa 4,1 VL (volume leito), representando um bom resultado na troca iônica.

Foram então determinadas as concentrações de SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SiO₄⁴⁻ nessas amostras, onde foi possível observar os picos das eluições desses ânions entre 30 e 90 L de solução eluída (Figura 37). Tentou-se analisar BO₃⁻, mas as baixas concentrações desse ânion impediram a aquisição de resultados confiáveis. Pode-se verificar que o procedimento adotado (volume e concentração da solução regenerante) permitiu a completa regeneração dos sítios ativos da resina à forma hidroxila (R-OH⁻).

Na regeneração dos sítios ativos da resina catiônica à forma H⁺ (R-H⁺) foi inicialmente empregada como solução eluente HCl 1 mol L⁻¹. Entretanto, como pode ser visto na Figura 38, após utilizados 150 L dessa solução como regenerante, ainda continuavam sendo detectadas elevadas concentrações de cálcio nos últimos volumes amostrados do eluído. Essa observação permitiu concluir que se fazia necessário

aumentar a concentração ou o volume do ácido empregado para obter a completa regeneração do sistema. Assim sendo, noutra teste realizado empregou-se como solução eluente HCl 2 mol L⁻¹. Como pode ser visto na Figura 39, os resultados obtidos permitem avaliar que nessa nova condição a regeneração foi realizada com êxito (VL = 4,2).

Os custos com reagentes (HCl e NaOH) para a completa regeneração das resinas, tendo como base o sistema 2, foram em torno de R\$ 120,00, o que representa R\$ 12,00 m⁻³ de água produzida.

É importante frisar que os resíduos gerados durante a regeneração das resinas são devidamente neutralizados, antes de serem descartados na rede pública de coleta de esgoto.

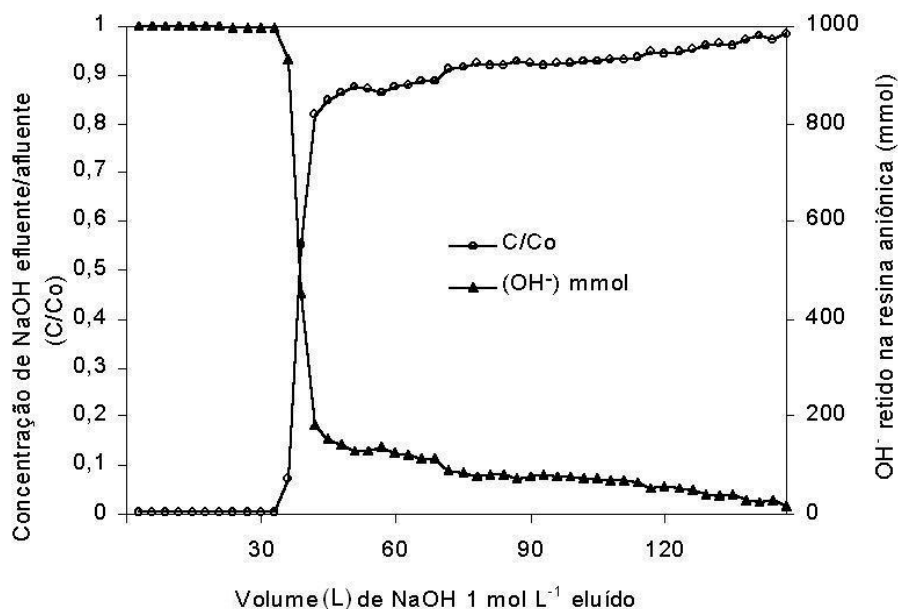


Figura 36 – Regeneração da resina aniônica à forma OH⁻, observada em teste realizado no Sistema 2 de produção de água desionizada.

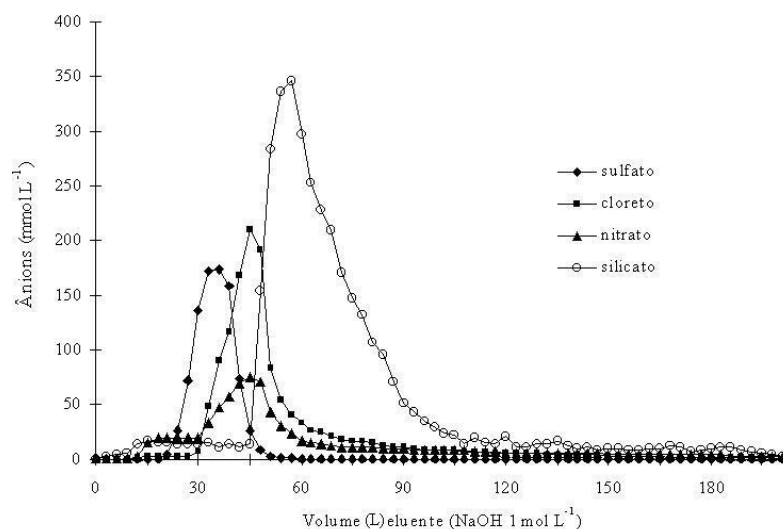


Figura 37 – Principais íons identificados na etapa de regeneração da resina aniônica empregando como solução eluente NaOH 1 mol L⁻¹, sendo SO₄²⁻, SiO₄⁴⁻ e NO₃⁻ reportados em mmol L⁻¹, e Cl⁻ em 10⁻¹ mmol L⁻¹, a cada amostra coletada representativa de 3 L de solução eluente.

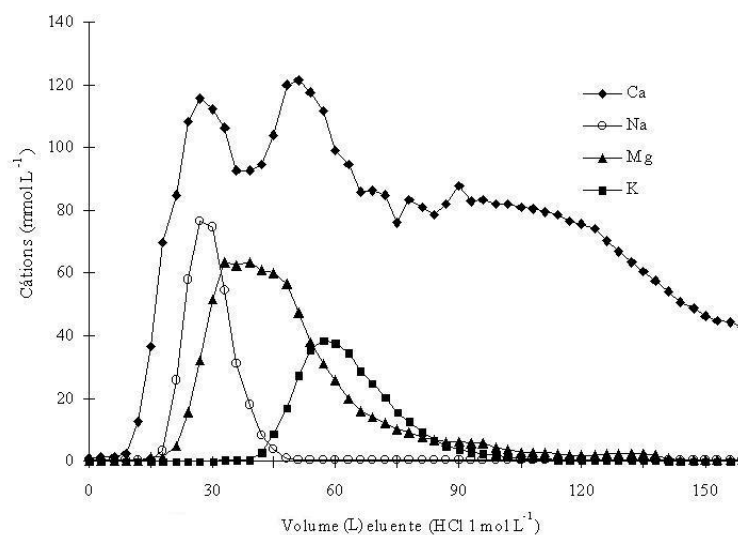


Figura 38 – Principais íons identificados na etapa de regeneração da resina catiônica empregando como solução eluente HCl 1 mol L⁻¹, sendo Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ reportados em mmol L⁻¹, e Na⁺ em 10⁻¹ mmol L⁻¹, a cada amostra coletada representativa de 3 L de solução eluente.

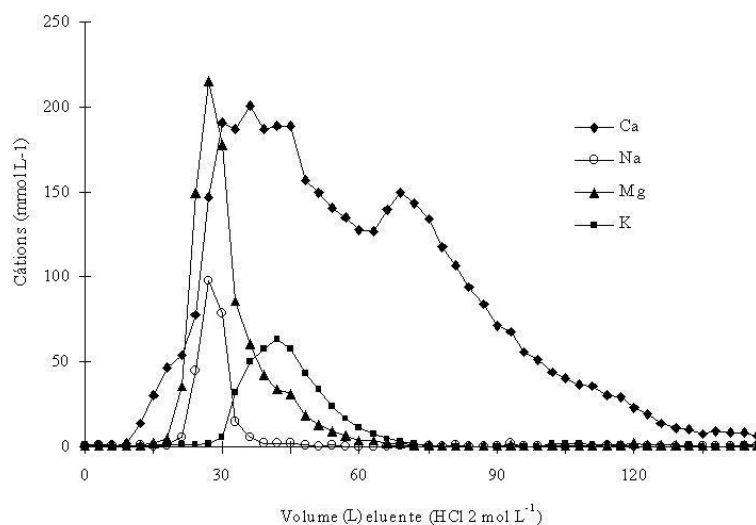


Figura 39 – Principais íons identificados na etapa de regeneração da resina catiônica empregando como solução eluente HCl 2 mol L⁻¹, sendo Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ reportados em mmol L⁻¹, e Na⁺ em 10⁻¹ mmol L⁻¹, a cada amostra coletada representativa de 3 L de solução eluente.

4.5.4 Redução no Consumo de Água e Energia

A substituição do emprego da destilação para a purificação de água para uso nos laboratórios do CENA/USP, que já atinge a cerca de 60 % dos equipamentos existentes, vem representando sensível redução nos custos e consumo de água e energia. Na Figura 40, são apresentados dados que ilustram a redução no consumo de água, com referências às médias entre os anos de 2000 e 2004 (até mês de abril de 2004). Nessa figura, a linha de base representa a média de consumo pouco superior a 1800 m³ mês⁻¹, que seria o consumo real caso toda a produção de água da Instituição fosse realizada por processo convencional de destilação. Ocorre que, no Laboratório de Isótopos Estáveis, já havia um sistema baseado na troca iônica, que atende à demanda particular do referido laboratório (Bendassoli et al., 1996). Desse modo, observa-se uma redução no consumo de água de quase 50 %.

Quanto à energia, é difícil de mensurar a economia em kwh m-1 tendo como parâmetro o consumo mensal, uma vez que, no mesmo período (2000 a 2004), foram adquiridos inúmeros novos equipamentos elétricos e construídos novos laboratórios na instituição. Entretanto, tendo como base a energia necessária para produzir os mesmos 45 m^3 de água atualmente produzidos na Instituição, a redução mensal de custos é de aproximadamente R\$ 5.000,00. Computados apenas os custos de produção, considerando as economias de água e energia, estimou-se que a produção através da troca iônica é aproximadamente 10 vezes menos dispendiosa que a destilação, contribuindo ainda para o uso racional da água e energia.

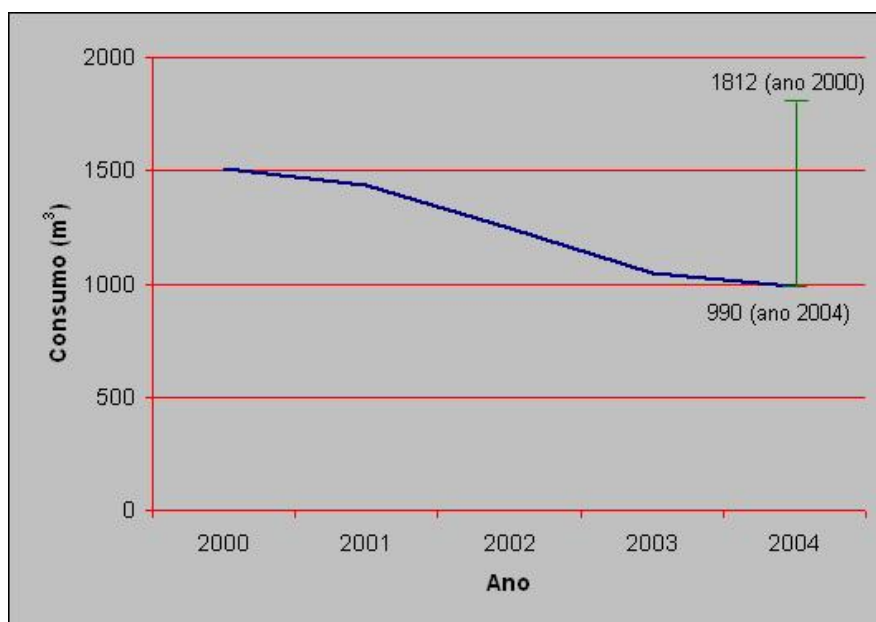


Figura 40 – Redução no consumo mensal de água (m^3) no CENA/USP entre os anos de 2000 e 2004.

5 CONCLUSÕES

Os avanços e experiência adquiridos na implantação deste Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos e Águas Servidas, tendo como referência os resultados obtidos durante a execução deste trabalho, permitem concluir que:

1 – Os resíduos passivos de uma Instituição se traduzem em considerável problema a ser enfrentado quando da implantação de um PGR, devido principalmente à morosidade dos procedimentos de identificação. Quando houver resíduos passivos e ativos, deve-se iniciar a gestão pelos ativos e focar posteriormente os passivos, respeitando os preceitos necessários de segregação e correta identificação dos volumes gerados.

2 - Em termos de diversidade, são muitos os tipos de resíduos químicos ativos gerados nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP. Entretanto, em termos de volume gerado, mais de 90 % do montante é representado pelos efluentes oriundos da produção de compostos enriquecidos nos isótopos ^{15}N e ^{34}S , no Laboratório de Isótopos Estáveis (soluções ácidas, básicas, amoniacais e soluções aquosas de sulfato de sódio e dióxido de enxofre).

3 - O sistema desenvolvido para recuperação de cobre (Cu^0) apresentou elevada eficiência e baixo custo, aumentando a quantidade de análises (determinações elementares e isotópicas) em quase 7 vezes partindo da mesma massa inicial, reduzindo custos e minimizando os rejeitos de cobre para disposição final.

4 – A linha de recuperação de bromo na forma de LiBr/LiBrO foi outro avanço importante obtido, uma vez que a utilização deste sistema em rotina tem permitido a minimização do volume de resíduo estocado na instituição, acarretando em retorno financeiro ($\text{R\$ } 3.200,00 \text{ ano}^{-1}$) e ambiental, podendo futuramente ser adaptada para recuperação de bromo na forma líquida.

5 – Os procedimentos de precipitação química, empregados para tratamento de soluções residuais contendo cromo e estanho, mostraram-se eficientes e práticos, sendo o filtro prensa uma importante ferramenta de auxílio a essas metodologias.

6 – A concentração de selênio, bem como de outros ânions ou cátions, fazendo uso de resinas de troca iônica é uma alternativa interessante quando o volume da solução residual é elevado e a concentração do composto a ser tratado é diminuta.

7 – Para o tratamento de uma solução residual contendo 100 mg L^{-1} de fenol, a reação de Fenton mostrou ser a mais prática e barata alternativa dentre as testadas, dando origem a compostos menos tóxicos, conforme atestado por ensaio de toxicidade realizado.

8 – Os procedimentos que possibilitam recuperação aproximada de 98 e 89% da prata contida respectivamente nos resíduos aquosos e sólidos, na forma de Ag_2O , vêm permitindo sua reutilização no processo de determinação por via seca de S (%) e ^{34}S (% átomos), sendo possível recuperar cerca de R\$ 7.800,00 anualmente a partir dos resíduos provenientes dos laboratórios de ensino pesquisa do CENA/USP.

9 – A utilização de ferramentas facilitadoras de gestão, facultando o estabelecimento de procedimentos padrão a serem seguidos pelos laboratórios participantes do PGR, são decisivos para que os objetivos sejam atingidos. A esse respeito, ressalta-se ainda que os agentes multiplicadores exercem fundamental participação.

10 – A utilização de água de maneira racional em instituições de ensino e pesquisa deve ser aventada paralelamente à questão dos resíduos. No caso do CENA/USP, o sistema de troca iônica para desionização de água para uso em laboratórios vêm possibilitando a obtenção de até $5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ água de excelente qualidade (química e microbiológica), com recuperação de água superior a 90 %, enquanto nos destiladores esse percentual é geralmente entre 5 e 10 %. A substituição completa dos destiladores da Instituição pode gerar economia anual da ordem de R\$ 150.000,00. Na atualidade, a economia de água e energia aproxima-se de R\$ 100.000,00 anualmente.

ANEXO

A1 – Vídeo (DVD) referente ao PGRQ-CENA/USP

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Operações de troca iônica**. São Paulo: IAG, 1972.

ALBERGUINI, L.B.A.; SILVA, L.C.; REZENDE, M.O.O. Laboratório de resíduos químicos do campus USP-São Carlos – Resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário. **Química Nova**, v.26, n.2, p.291-195, 2003.

ALBERICI, R.M.; NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Energia solar no combate à poluição. **Ciência Hoje**, v.19, n.110, p.4-7, 1995. Suplemento Especial Tecnologia.

ALEIXO, P.C.; NÓBREGA, J.A.; SANTOS JÚNIOR, D.; MULLER, R.C.S. Determinação direta de selênio em água de coco e em leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. **Química Nova**, v.23, n.3, p.310-312, 2000.

AMARAL, S.T.; MACHADO, P.F.L.; PERALBA, M.C.R.; CAMARA, M.R.; SANTOS, T.; BERLEZE, A.L.; FALCÃO, H.L.; MARTINELLI, M.; GONÇALVES, R.S.; OLIVEIRA, E.R.; BRASIL, J.L.; ARAÚJO, M.A.; BORGES, A.C.A. Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v.24, n.3, p.419-423, 2001.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 16.ed. Washington: APHA, 1985. p.201-204.

AQUINO NETO, F.R. Análise de resíduo e qualidade de vida. **Química Nova**, v.18, n.6, p.597-602, 1995.

ASHBROOK, P.C.; REINHARDT, P.A. Hazardous wastes in academia. **Environmental Science & Technology**, v.19, n.2, p.1150-1155, 1985.

BARBOSA, D.P.; OIGMAN, S.S.; COSTA, M.A.S.; PACHECO, E.B. Gerenciamento dos resíduos dos laboratórios do Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro como um projeto educacional e ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.8, n.3, p.114-119, 2003.

BARRIE, A.; PROSSER, S.J. Automated analysis of light-element stable isotopes by isotopic ratio mass spectrometry. In: BOUTTON, T.W.; YAMSAHI, S. (Ed.). **Mass spectrometry of soils**. New York: Marcel Dekker, 1996. p.1-46.

BARTLLET, J.N.; McNABB, W.B. Determination of mercury in organic and inorganic compounds – stannous chloride reduction. **Analytical Chemistry**, v.19, n.7, p.484-487, 1947.

BASTOS, A.E.R. Seleção e isolamento de microrganismos degradadores de fenol, em dois sistemas de uso da terra em Ariquemes-Rondônia. Piracicaba, 1995. 71p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

- BENDASSOLLI, J.A. Síntese de uréia enriquecida em ^{15}N . Piracicaba, 1988. 155p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELLIN, P.C.O.; CARNEIRO JUNIRO, F. Sistema desmineralizador de água de alta eficiência e baixo custo, utilizando resinas trocadoras de íons. **Química Nova**, v.19, n.2, p.195-199, 1996.
- BENDASSOLLI, J.A.; MORTATTI, J.; TRIVELIN, P.C.O.; IGNOTO, R.F.; BONASSI, J.A.; TAVARES, G.A. Reciclagem de cobre proveniente de analisador elementar de carbono e nitrogênio. **Química Nova**, v.25, n.2, p.312-315, 2002.
- BENDASSOLLI, J.A.; MAXIMO, E.; IGNOTO, R.F.; TAVARES, G.A. Gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP. **Química Nova**, v.26, n.4, p.612-617, 2003.
- BERGAMIN FILHO, H.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. A new device for improving sensitivity and stabilization in flow-injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.97, p.427-431, 1978.
- BEVILAQUA, J.V.; CAMMAROTA, M.C.; FREIRE, D.M.G.; SANTANA JÚNIOR, G.L. Phenol removal through combinal biological and enzymatic treatments. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.19, n.2, p.151-158, 2002.
- BLATCHLEY, E.R.; WOOD, W.L.; SCHUERCH, P. UV pilot testing – intensity distributions and hydrodynamics. **Journal of Environmental Engineering**, v.121, n.3, p.258-262, 1995.

- BLUM, H.; BEIER, H.; GROSS, H.L. Improved silver staining of plant-proteins, RNA and DNA. **Electrophoresis**, v.8, n.2, p.93-99, 1987.
- BOX, J.D. Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. **Water Research**, v.17, n.5, p.511-525, 1983.
- BRAGANÇA, M.J.C.S. Aplicação do modelo de taxa de deposição constante na datação de sedimentos da baía de Guanabara utilizando medidas de ^{210}Pb . Rio de Janeiro, 1992. 71p. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica.
- BRASIL. Ministerio do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 20**. Classificação das águas doces, salobras e salinas do territorio nacional. Brasília, 1986. 20p.
- BUENO, W.A. **Segurança em laboratórios de química**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1995.
- BULSKA, E.; PYRZYNSKA, K. Comparison of chemical modifiers for the determination by of selenium by electrothermal atomic-absorption. **Spectrochimica Acta**, v.52B, p.1283-1291, 1997.
- CARNEIRO JÚNIOR, F. Preparo de amostras vegetais para análise isotópica de ^{35}S por espectrometria de massas. Piracicaba, 1998. 46p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- CHRISTEN, K. Global freshwater scarcity: is privatization a solution? **Environmental Science & Technology**, v.34, n.4, p.23A-28A, 2000.

COELHO, F.; LACERDA, J.G.A.; THOMAZ, E.; CARNEIRO, E.M.; GOMES, L.; TEIXEIRA, E.N.; SOLFERINI, V.N.; COELHO, R.F.; FURLANI, R.P.Z.; GÂNDARA, A.L.N.; PONEZI, A.L.; REHDER, V.L.G.; CAUSO NETO, J.P.; ROMANO, J.A. Implantação do Programa Institucional de Gerenciamento de Resíduos da Unicamp – Resultados preliminares. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., Porto Alegre, 2002. Porto Alegre: UFRGS, 2002. CD-Rom.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB.
Decreto de 8468. São Paulo: CETESB, 1976.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB.
Contagem padrão de bactérias heterotróficas. NT.L5.201. São Paulo: CETESB, 1998.

CREITZ, E.C. Spectrophotometry determination of bromine and hydrogen bromine.
Analytical Chemistry, v.37, n.13, p.1690-1692, 1965.

CUNHA, C.J. O programa de gerenciamento de resíduos laboratoriais do depto de química da UFPR. **Química Nova**, v.24, n.3, p.424-427, 2001.

CUNHA, O.A.A. Projeto de desmineralização de água por resinas de troca iônica.
Alcoolbrás, n.28, p.51-54, 2002.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; HICKIS, M.B.; MAYR, S.M.; REDMOND, M.S. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9, p.1487-1502, 1990.

DI VITTA, P.B.; FARIA, D.L.A.; MARZORATI, L. BAPTISTA, M.; BERTOTTI, M.; SERRANO, S.H.P.; DI VITTA, C.; BAADER, W.J. Gerenciamento de Resíduos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., Porto Alegre, 2002. Porto Alegre: UFRGS, 2002. CD-Rom.

FADINI, P.S.; JARDIM W.F. Storage of natural waters sample for total and reative mercury analysis in PET bottles. **Analyst**, v.125, p.549-551, 2000.

FELLEMBERG, G. **Introdução aos problemas ambientais**. São Paulo: EDUSP, 1980.

FILGUEIRAS, C.A.L. A nova química do estanho. **Química Nova**, v.21, n.2, p.176-192, 1998.

FISKESJÖ, G. The Allium test – an alternative in environmental studies; the relative toxicity of metals ions. **Mutation Research**, v.197, p.243-260, 1988.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n.4, p.504-511, 2000.

GINÉ ROSIAS, M.F.G. Análise por injeção em fluxo em espectrometria de plasma. Piracicaba, 1995. 60p. Tese (Livre Docência) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

GOLDHABER, S.B. Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.38, n.2, p.232-242, 2003.

- GOLTERMAN, H.L.; CLYMO, R.S.; OHNSTAD, M.A.M. **Methods for physical and chemical analysis of fresh water**. 2.ed. Oxford: Blackwell, 1978. 214p.
- GORSUCH, J.W.; KLAINE, S.J. Toxicity and fate of silver in the environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.17, n.4, p.537-538, 1998.
- GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Oxford: Pergamon Press, 1984. 460p.
- GRIMALT, J.O.; FERRER, M.; MACPHERSO, E. The mine tailing accident in Aznalcollar. **The Science of Total Environment**, v.242, n.1-3, p.3-11, 1999.
- HIRATA, R. Recursos hídricos. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. (Org.) **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. p.421-444.
- HOFFMAN, D.J. Role of selenium toxicity and oxidative stress in aquatic birds. **Aquatic Toxicology**, v.57, n.1-2, p.11-26, 2002.
- HOSTE, J.; GILLIS, J. Spectrophotometric determination of traces of selenium with diaminobenzidine. **Analytica Chimica Acta**, v.12, p.158-161, 1955.
- JARDIM, W.F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v.21, n.5, p.671-673, 1998.
- JONES, D.G. **Introdução à tecnologia química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1971. 184p.

- KARMANN, I. Ciclo da água, água subterrânea e sua ação geológica. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. (Org.) **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. p.113-127.
- KAUFMAN, J.A. Developing a chemical management system. In: KAUFMAN, J.A. (Ed.) **Waste disposal in academic institutions**. Michigan: LEWIS, 1990. p.93-100.
- KEITH L.H.; TELLIARD, W.A. Priority pollutants I – A perspective view. **Environmental Science & Technology**, v.13, n.4, p.416-423, 1979.
- LACERDA, L.D. Minamata, livre de mercúrio. **Ciência Hoje**, v.23, n.133, p.24-31, 1997.
- LANDRIGAN, R.B.; HALLOWELL, J.B. **Removal of chromium from plating rinse water using activated carbon**. Washington: EPA, 1975. 43p. (Report 670/2-75-055).
- LARSEN, T.A.; GUJER, W. The concept of sustainable urban water management. **Water Science Technology**, v.35, n.9, p.3-10, 1997.
- LARSON, S.R. Characterization of unknown laboratory chemicals disposal. In: KAUFMAN, J.A. (Ed.) **Waste disposal in academic institutions**. Michigan: Lewis, 1990. p.103-107.
- LAVORENTI, A. A determinação de selênio por fluorimetria. Piracicaba, 1981. 85p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

- LIMA, A.R.; CURTIS, C.; HAMMERMEISTER, D.E.; CALL, D.J.; FALHABER, T.A. Acute toxicity of silver to selected fish and invertebrates. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.29, n.2, p.184-189, 1982.
- LUNN, G.; SANSONE, E.B. A laboratory procedure for the reduction of Chromium (VI) to Chromium (III). **Journal of Chemical Education**, v.66, p.443-445, 1989.
- LUNN, G.; SANSONE, E.B. **Destruction of hazardous chemicals in the laboratory**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 501p.
- MACHADO, P.A.L. **Direito ambiental brasileiro**. São Paulo: Malheiros, 2002. 1048p.
- MAGALHÃES, C.E.C.; KRUG, F.J.; FOSTIER, A.H.; BERNDT, H. Direct determination of mercury in sediments by atomic absorption spectrometry. **Journal of Atomic Absorption Spectrometry**, v.12, p.1231-1234, 1997.
- MAGARA, Y.; AIZAWA, T.; KUNIKANE, S.; ITOH, M.; KOHKI, M.; KAWASAKI, M.; TAKEUTI, M. The behaviour of inorganic constituents and disinfection by products in reverse osmosis water desalination process. **Water Science Technology**, v.34, n.9, p.141-148, 1996.
- MANAHAN, S.E. **Toxicological chemistry**. Michigan: Lewis Publishers, 1992.
- MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 6.ed. Michigan: Lewis Publishers, 1994. 811p.
- MARCZENKO, Z. **Separation and spectrophotometric determination of elements**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

- MARTINOT, E. Renewable energy investment by the World bank. **Energy Policy**, v.29, p.689-699, 2000.
- MARTINOT, E. World bank energy projects in China: influences on environmental protection. **Energy Policy**, v.29, p.581-594, 2001.
- MARTINS, E.A.J.; ABRÃO, A. Remoção e recuperação de prata e seus sais de filmes e papéis fotográficos. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 1., Campinas, 2000. **Livro de resumos**. Campinas: UNICAMP, 2000. p.8.
- MATOS, G.D.; PEREIRA, M.G.; ARRUDA, M.A.Z. Utilização de vermiculita como material absorvente para remoção de Cd, Pb, Cu e Zn em efluentes de laboratório. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 11., Campinas, 2001. **Livro de resumos**. Campinas: UNICAMP, 2001. p.PC16.
- MENG, X.; KORFIATIS, G.P.; CHRISTODOULATOS, C.; BANG, S. Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. **Water Resource**, v.35, n.12, p.2805-2810, 2001.
- MENEZES, L.C.B.; BRAZ, V.N.; CORDEIRO, C.A.M. Chromium uptake from aqueous effluents by immobilized baker's yeast. **Revista de Microbiologia**, v.29, n.4, 251-253, 1998.
- MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM W.F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v.23, n.4, p.487-495, 2000.
- MONTEIRO, R.T.R.; DELLAMATRICE, P.M.; ARMAS, E.D.; PETRI, C.E.T.; BLAISE, C. Avaliação da toxicidade de efluente têxtil com bioindicadores

- Hydra attenuata*, *Selenastrum capricornutum* e *Thamnocephalus platyurus*. In: ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA, 6., São Carlos, 2000. **Livro de resumos**. São Carlos, 2000. p.114.
- NAKICENOVIC, N.; GRÜBLER, A.; McDONALD, A. Global energy perspectives. **Energy**, v.25, p.97-100, 2000.
- NEVES, C.A.; GUTZ, I.G.R.; LAGO, C.L. do. Automatização de um destilador de água. **Química Nova**, v.21, n.5, p.657-658, 1998.
- NOGUEIRA, R.F.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
- NOVAES, W. Os conflitos pela água. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 23 mar. 2001. p.3.
- NRIAGU, N.O.; NIEBOER, E. **Chromium in the natural and human environments**. New York: Wiley, 1988. v.20, 571p.
- OKAMOTO, K.I.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **Bulletin of Chemical Society Japanese**, v.58, p.2015-2022, 1985.
- OLIVEIRA, D.; UCHINEI, F.Y.; BEZERRA, S. **Métodos de recuperação e reciclagem de prata de rejeitos de laboratório**. São Paulo: s.n., 1983. 115p. (Série Tecnologia Química).
- PASSOS, J.A.L.; PEREIRA, F.A.; TOMICH, S. Approaches and practices related to hazardous-waste management, processing and final disposal in Germany and Brazil. **Water Science and Technology**, v.29, n.8, p.105-116, 1994.

PELLETIER, E. Mercury-selenium interactions in aquatic organisms: A review. **Marine Environmental Research**, v.18, n.2, p.111-132, 1986.

PETRIER, C.; JIANG, Y.; LAMY, M.F. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives. **Environmental Science & Technology**, v.32, n.9, p.1316-1318, 1998.

PETRONI, S.L.G.; PIRES, M.A.F.; MUNITA, C.S. Adsorção de zinco e cádmio utilizando argilas brasileiras. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23., Poços de Caldas, 2000. **Livro de resumos**. Poços de Caldas: SBQ, 2000. p.AB-005.

PRESS, F.; SIEVER, R. **Earth**. 4.ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1986. cap.7, p.151-177: The natural water cycle and groundwater.

PURCELL, T.W.; PETERS, J. J. Sources of silver in the environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.17, n.4, p.539-546, 1998.

QUAGLIANO, J.V. **Química**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1973. 855p.

RAPOSO, C.; BRITO, W.; MENEZES, M.A.B.C.; PALMIERE, H.E.L.; LEONEL, L.V.; OLIVEIRA, R.C. Caracterização química dos principais constituintes de lâmpadas de mercúrio com vistas ao controle ambiental. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 5. Rio de Janeiro, 2000. **Anais**. Rio de Janeiro: ABEN, 2000.

REBOUÇAS, A.C. Água doce no mundo e no Brasil. In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. (Ed.). **Águas doces no Brasil: capital ecológico, usos e conservação**. São Paulo: Editora Escrituras, 1999. p.1-37.

- RECHE, T.J.; CORTEZ, F.A.; ALBERGUINI, L.B.A. Tratamento de resíduos químicos provenientes do laboratórios de ensino e pesquisa. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23., Poços de Caldas, 2000. **Livro de resumos**. Poços de Caldas: SBQ, 2000. p.AB-002.
- REEL, K. Using microscale chemistry: Hydrogen sulfide is not such a rotten idea. **Journal of Chemical Education**, v.70, p.854-856, 1993.
- REIS, B.F.; KRUG, F.J.; VIEIRA, J.A.; GINÉ M.F. Development of a flow injection system with two analytical paths for ammonium determination in soil extracts by conductometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.8, n.5, p.523-528, 1997.
- RIBEIRO, I.A. Testes de raiz de cebola para avaliação da toxicidade de efluentes industriais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.4, n.3, p.108-112, 1999.
- RITTENBERG, D. **The preparation and measurement of the isotopic tracers**. Michigan: J.M. Edwards, 1946. 31p.
- RODRIGUES, E.C. **Crise energética**. Rio de Janeiro: Livraria José Olympio Editora, 1975. 188p.
- SARTINI, R.P.; OLIVEIRA, C.C.; ZAGATTO, E.A.G. Determinação turbidimétrica automatizada de cloreto em águas naturais. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 20., Poços de Caldas, 1997. **Livro de resumos**. São Paulo: SBQ, 1997. v.3, QA-024.
- SCHMELLING, D.C.; POSTER, D.L.; CHAYCHIAN, M.; NETA, P.; SILVERMAN, J.; AL-SHEIKHLY, M. Degradation of polychlorinated biphenyls

induced by ionizing radiation in aqueous micellar solution. **Environmental Science & Technology**, v.32, n.2, p.270-275, 1998.

SCHNEIDER, J.; WISKAMP, V. Environmental protection in practical chemistry courses. **Journal of Chemical Education**, v.71, n.6, p.587-589, 1994.

SCHOENAU, J.; BETTANY, J.R. A method for determining S-34 abundance in soil and plant sulfur fractions. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, n.1, p.297-300, 1988.

SCHWARZ, K.; FOLTZ, C.M. Selenium as a integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. **Journal of Chemical Society**, v.79, p.3292-3293, 1957.

SINGH, M.M.; MCGOWAN, C.B.; SZAFRAN, Z.; PIKE, R.M. A comparative study of microscale and standard burets. **Journal of Chemical Education**, v.77, n.5, p.625-626, 2000.

SKINNER, B.J. **Recursos minerais da Terra**. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

SOBRAL, L.G.S.; GRANATO, M. **Recuperação de prata de fixadores fotográficos**. Brasília: DNPM, 1994. 14p. (Série Tecnologia Mineral).

STANDTMAN, T.C. Biosynthesis and function of selenocysteine-containing enzymes. **The Journal of Biological Chemistry**, v.266, n.25, p.16257-16260, 1991.

STEWART, J.W.B.; RUZICKA, J.; BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATTO, E.A.G. Comparison of continuous flow spectrophotometry and potentiometry for the

rapid determination of the total nitrogen content in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, v.81, p.371-386, 1976.

TAVARES, G.A.; BENDASSOLLI, J.A.; SOUZA, G.; NOLASCO, F.R.; BONASSI, J.A.; BATAGELLO, H.H. Recuperação de bromo em soluções residuais geradas na metodologia de determinação isotópica de ^{15}N (Rittenberg, 1946). In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 6., Rio de Janeiro, 2002. **Anais**. Rio de Janeiro: ABEN, 2002.

TAVARES, G.A.; BENDASSOLLI, J.A.; SOUZA, G.; NOLASCO, F.R.; IGNOTO, R.F. Atividades desenvolvidas na implantação do Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos do CENA/USP. In: FÓRUM DAS UNIVERSIDADES PÚBLICAS PAULISTAS DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE RESÍDUOS, 1., São Pedro, 2003. **Anais**. São Pedro: ICTR, 2003.

TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. **Waste Management**, v.21, n.7, p.637-642, 2001.

TERSPTRA, P.M.J. Sustainable water usage systems: models for the sustainable utilization of domestic water in urban areas. **Water Science Technology**, v.39, n.5, p.65-72, 1999.

TRAMONTINA, J.; MACHADO, G.; AZAMBUJA, D.S.; PLATNICKI, C.M.S.; SAMIOS, D. Removal of Cd^{+2} from aqueous solutions onto polypyrrole coated reticulated vitreous carbon electrodes. **Materials Research**, v.4, n.3, p.195-200, 2000.

TUONO, V. Avaliação dos principais resíduos químicos gerados nos laboratórios do CENA/USP. Piracicaba, 1999. 110p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia

Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

VANCE, E.D.; BROOKES, P.C.; JENKINSON, D.S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil Biology and Biochemistry**, v.19, p.703-707, 1987.

VOGEL, A.I. **Química analítica quantitativa**. 5.ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. cap.3.

WARDELL, J.L.; SPENCER, G.M. Tin: Organometallic chemistry. In: KING, R.B. (Ed). **Encyclopedia of inorganic chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. v.8, p.4195.

WILLRICH, M. **Energia e política mundial**. Rio de Janeiro: Agir, 1978. 237p.

WINKLER, M. van. **Distillation**. New York: McGraw-Hill, 1967. (Chemical Engineering Series).

YANG, G.; WANG, S. ZHOU, R.; SUN, S. Endemic selenium intoxication of humans in China. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.37, n.5, p.872-881, 1983.

ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; REIS, B.F.; KRUG, F.J.; BERGAMIN FILHO, H.; PESSEDA, L.C.R.; MORTATTI, J.; GUINÉ, M.F. **Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo**. Piracicaba: CENA/USP, 1981. 45p.

ZANELLA, G. Gerenciamento de resíduos perigosos na FURB em conformidade com a NBR ISO 14001. In: ENCONTRO NACIONAL DE SEGURANÇA EM QUÍMICA, 2., Porto Alegre, 2002. Porto Alegre: UFRGS, 2002. CD-Rom.