

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAYANNE ARAUJO BEZERRA

**RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE (ACETONITRILA) POR MÉTODOS DE
DESTILAÇÃO**

MANAUS

2019

RAYANNE ARAUJO BEZERRA

**RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE (ACETONITRILA) POR MÉTODOS DE
DESTILAÇÃO**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação
em Engenharia Química da Escola Superior de
Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas,
para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luiz Grangeiro da Silva

MANAUS

2019

RAYANNE ARAUJO BEZERRA

**RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE (ACETONITRILA) POR MÉTODOS DE
DESTILAÇÃO**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação em
Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do
Amazonas**

Banca Examinadora:

.....
Prof. Dr. Jefferson Luiz Grangeiro da Silva – Orientador

.....
Profa. Msc. Fátima Geisa Mendes Teixeira – CEULM

.....
Prof. Dr. Ricardo Lima Serudo – UEA

Conceito:

Manaus, 10 de junho de 2019.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e àqueles que, não compartilhando laços de sangue, também se fizeram meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me guiar e amar hoje e sempre. Aos meus pais, Joel de Araújo Silva Filho e Claudete Maria Bezerra, por me apoiarem incondicionalmente. Ao Allan Everton Moreira Dacio, a quem devo muito. Aos meus amigos, por todo o suporte e por tornarem a jornada da graduação mais leve e divertida. À Professora Cláudia Cândida Silva, por me ensinar não apenas a ser forte, mas a encontrar a força diante das atribulações. Ao Professor Jefferson Luiz Grangeiro da Silva, por ensinar com o coração e por me guiar sempre durante este trabalho. À equipe técnica do Laboratório de Ensino de Engenharia Química, por serem extremamente solícitas e cuidadosas com os alunos. À equipe do Laboratório ILUM, não apenas pelas questões acadêmicas, mas por me acolherem na família em todos os momentos. À Universidade do Estado do Amazonas, por me permitir realizar o sonho de ser engenheira química. Ao Judô e ao Jiu-jitsu, pela filosofia, disciplina e responsabilidade que me tornaram um ser humano melhor.

RESUMO

A Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST-UEA) atualmente possui nove laboratórios químicos em operação. Há dez anos, não havia laboratórios químicos na Unidade. A quantidade de resíduos gerados por estes laboratórios tende a crescer, e não há implementação de métodos de recuperação destes. A acetonitrila utilizada nos equipamentos de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência é um produto que sofreu aumento de preço nos últimos anos, além de ser prejudicial à saúde. O objetivo do trabalho foi realizar o levantamento dos resíduos gerados pelos laboratórios químicos da EST-UEA e recuperar acetonitrila através de destilação utilizando técnicas e equipamentos existentes no campus. O levantamento dos resíduos gerados foi realizado através de entrevistas com os responsáveis pelos laboratórios. A acetonitrila foi tratada através de destilação simples, seguida de congelamento para separar o azeótropo acetonitrila-água e destilação fracionada, com separação de frações de acordo com o ponto de ebulição da substância. As amostras foram analisadas por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa e obteve-se acetonitrila com 94,75% de pureza em uma das frações. Concluiu-se que a EST-UEA possui controle adequado dos resíduos químicos gerados pelos laboratórios e que a recuperação de acetonitrila apresentou custo inferior à aquisição do produto novo, porém o método necessita de ajustes para aumentar o grau de pureza da substância.

Palavras-chave: inventário, resíduo, efluente industrial.

ABSTRACT

The Technology School of the State University of Amazonas (EST-UEA) currently has nine chemical laboratories in operation. Ten years ago, there were no chemical laboratories in the Unit. The amount of waste generated by these laboratories tends to grow, and there is no implementation of recovery methods. Acetonitrile used in High Performance Liquid Chromatography equipment is a product that has risen in price in recent years and is harmful to health. The objective of the work was to survey the residues generated by EST-UEA chemical laboratories and to recover acetonitrile through distillation using existing techniques and equipment on campus. The survey waste was made through interviews with the responsible for the laboratories. Acetonitrile was treated by simple distillation, followed by freezing to separate the acetonitrile-water azeotrope and fractional distillation, with fraction separation according to the boiling point of the substance. Samples were analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and acetonitrile at 94.75% purity was obtained in one of the fractions. It was concluded that the EST-UEA has adequate control of the chemical residues generated by the laboratories and that the recovery of acetonitrile presented a lower cost than the acquisition of the new product, but the method requires adjustments to increase the degree of purity of the substance.

Keywords: inventory, residue, industrial effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula química (a) e modelo (b) da acetonitrila.....	18
Figura 2 - Fórmula química (a) e modelo (b) da acrilonitrila.....	19
Figura 3 - Aparelhagem para destilação simples.....	28
Figura 4 - Esquema de destilação fracionada.....	30
Figura 5 - Cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massa.....	31
Figura 6 - Sistema de injeção de amostras acoplado ao equipamento de análise.....	32
Figura 7 - Cromatograma da amostra do resíduo inicial.....	37
Figura 8 - Cromatograma da amostra de resíduo intermediário.....	38
Figura 9 - Cromatograma da amostra da Fração 1.....	38
Figura 10 - Cromatograma da amostra da Fração 2.....	39
Figura 11 - Cromatograma para 50% de Acetonitrila.....	48
Figura 12 - Cromatograma para 60% de Acetonitrila.....	48
Figura 13 - Cromatograma para 70% de Acetonitrila.....	49
Figura 14 - Cromatograma para 80% de Acetonitrila.....	49
Figura 15 - Cromatograma para 90% de Acetonitrila.....	50
Figura 16 - Cromatograma para Acetonitrila pura.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativa de resíduos químicos produzidos pelos laboratórios da EST-UEA anualmente.....	33
Tabela 2 - Orçamento para coleta, transporte e destinação de resíduos químicos.....	35
Tabela 3 - Volumes obtidos para as amostras em relação ao volume inicial.....	36
Tabela 4 - Concentração de acetonitrila nas amostras de resíduos e frações.....	39

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS

CDTI-UEA	Centro de Desenvolvimento de Tecnologias e Inovação da Universidade do Estado do Amazonas
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
ELL-PBT	Extração Líquido-Líquido com Partico  Baixa Temperatura
ESL-PBT	Extração Sólido-Líquido com Partico  Baixa Temperatura
EST-UEA	Escola Superior de Tecnologia – Universidade do Estado do Amazonas
HCN	cido Ciantrico
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
LEQ	Laboratório de Engenharia Química
PGGR	Programas de Gestão e Gerenciamento de Resíduos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1 GERAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....	14
2.2 GESTÃO E GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS.....	15
2.2.1 Gerenciamento de Resíduos Químicos Industriais.....	16
2.2.2 Recuperação de Solventes.....	17
2.3 ACETONITRILA.....	18
2.3.1 Produção Industrial de Acetonitrila.....	19
2.3.2 Purificação da Acetonitrila.....	20
2.3.3 Recuperação de Acetonitrila.....	21
2.4 DESTILAÇÃO.....	22
2.4.1 Destilação Simples.....	23
2.4.2 Destilação Fracionada.....	23
2.4.3 Destilação Contínua.....	24
2.4.4 Destilação Azeotrópica.....	24
2.4.5 Destilação em Planta Piloto.....	25
3 MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 LEVANTAMENTO DOS RESÍDUOS QUÍMICOS LABORATORIAIS DA EST-UEA	26
3.2 RECUPERAÇÃO DE ACETONITRILA.....	26
3.2.1 Destilação Simples.....	26
3.2.2 Congelamento das Frações.....	26
3.2.3 Destilação Fracionada.....	29
3.2.4 Análise das Amostras.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 LEVANTAMENTO DOS RESÍDUOS QUÍMICOS LABORATORIAIS GERADOS PELA EST-UEA.....	33
4.2 RECUPERAÇÃO DE ACETONITRILA.....	36
5 CONCLUSÃO	41

6 PERSPECTIVAS	42
REFERÊNCIAS	43
ANEXOS	47
ANEXO A – CROMATOGRAMAS UTILIZADOS PARA OBTER A CURVA PADRÃO DA ACETONITRILA.....	47

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação do meio ambiente tornou-se significativa há poucas décadas; contudo, este problema vem tomando dimensões cada vez maiores conforme a produção industrial no mundo aumenta, gerando resíduos e contaminando solos, águas e prejudicando seres vivos. (CAMPOS, BENDO & VIEL, 2002)

Desta forma, é importante que haja desenvolvimento tecnológico para aprimorar as técnicas utilizadas nas indústrias com a finalidade de diminuir a quantidade de resíduos liberados no meio ambiente, bem como o desenvolvimento de métodos para reutilizar componentes e de tratamento para os resíduos produzidos. O estudo de novos métodos físico-químicos ocorre inicialmente em laboratórios, portanto, as matérias primas utilizadas e os resíduos gerados nesses estudos são semelhantes aos produzidos na indústria, porém, em menor quantidade. (ALBUQUERQUE, STRAUCH, 2008)

A destilação é o método mais empregado para a recuperação de solventes orgânicos, nas indústrias e laboratórios, contudo, apesar de diversos estudos abordarem o assunto, ainda não se pratica a reutilização de solventes de forma significativa nos laboratórios químicos de todo o Brasil, sendo estes normalmente incinerados, destinados a empresas especializadas em tratamento de resíduos especiais ou até liberados como efluentes comuns. (MISTURA, VANIEL, LINCK, 2011; TAVARES, BENDASSOLI, 2005; NOLASCO, TAVARES, BENDASSOLI, 2006)

Na Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST-UEA), em Manaus-AM, não existem programas de gestão de resíduos químicos. Estes resíduos são gerados em aulas experimentais, projetos de pesquisa e trabalhos de conclusão de curso que utilizam os laboratórios químicos deste campus e, em geral, são armazenados e entregues a empresas especializadas no tratamento destes produtos.

Na última década foram criados nove laboratórios químicos na EST-UEA, o que, consequentemente, aumentou significativamente a quantidade de resíduos químicos gerados pelo campus, além do custo com o tratamento específico destes.

A acetonitrila, utilizada nas análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), também conhecida pela sigla em inglês HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) nos laboratórios da EST-UEA, é uma substância que sofreu aumento de preço significativo nos últimos anos devido à diminuição da sua produção. Além disso, a acetonitrila causa sérios danos

à saúde humana (convulsões, náuseas, acidose metabólica etc.) e é um agente teratogênico. (BRACHT, 2011; FERREIRA et al, 2014)

Devido a estas questões econômicas, ambientais e de segurança, é recomendável optar pelo desenvolvimento de técnicas de recuperação da acetonitrila. Entretanto, encontra-se grande dificuldade em realizar esta recuperação devido à formação de azeótropo acetonitrila-água. (OIANO, 2011; PACHECO, 2009)

O objetivo geral deste trabalho consiste em recuperar a acetonitrila utilizada nos equipamentos de CLAE através de métodos de destilação e os objetivos específicos são:

- Obter a estimativa anual de geração de resíduos químicos da EST-UEA;
- Realizar a separação do azeótropo acetonitrila-água de forma eficaz e simples;
- Obter acetonitrila com pureza adequada para ser utilizada em análises por CLAE;
- Realizar a análise econômica do método de recuperação de acetonitrila em comparação com o procedimento adotado atualmente pela Universidade.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 GERAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A industrialização teve seu início em meados do século XVIII, no processo posteriormente denominado Revolução Industrial, marcado pelo avanço tecnológico dos métodos de produção em larga escala e pelo aumento do desenvolvimento social e econômico da humanidade. O crescimento das fábricas mobilizou a população dos campos para as cidades, o que aumentou o número de residências e, conseqüentemente, a quantidade de resíduos domésticos, hospitalares e industriais gerados, sendo estes liberados no meio ambiente sem nenhum tratamento. (FREIRE et al, 2000)

Com a crescente urbanização, o volume de lixo começou a se tornar um problema devido ao aparecimento de pragas atraídas pelos restos de produtos e alimentos, doenças ocasionadas pela baixa qualidade da água contaminada, mau cheiro etc. Começou-se, então, a serem desenvolvidas técnicas de disposição e de tratamento dos resíduos urbanos. (FORMOSINHO et al, 2000)

No Brasil, o lixo doméstico (gerado pelas residências) e o lixo comercial são descartados, com pouco ou nenhum tipo de tratamento antes e após a coleta, em áreas normalmente distantes dos centros urbanos, a céu aberto, o que compromete a saúde pública, a qualidade de vida e prejudica o meio ambiente. Esse método de descarte ocorre de forma crescente e com pouca expectativa de mudança em curto prazo. (ZANTA, FERREIRA, 2003)

Processos que podem ser utilizados para tratar estes tipos de resíduos, como coleta seletiva, tratamento térmico, reciclagem e compostagem são empregados em alguns municípios brasileiros, mas ainda não atingem a população urbana total, pois além do planejamento do governo para a implantação do serviço é necessária a participação da população no processo de separação, que inicia-se nas residências e áreas comerciais. (ZANTA, FERREIRA, 2003)

O lixo industrial, gerado nos diversos tipos de processos industriais, por sua vez, devido à periculosidade que apresenta, é tratado de forma mais específica e com mais abrangência em relação ao doméstico. Um dos principais processos de eliminação de resíduos industriais é a incineração, que consiste na queima do resíduo seco. (FORMOSINHO et al, 2000)

Na Europa, a incineração de resíduos é uma prática comum (realizada há mais de um século) e lucrativa, partindo do princípio que o calor gerado na queima do resíduo pode ser aproveitado para outros fins, como geração de energia elétrica, sistemas de aquecedores, entre outros. A queima também se torna uma alternativa vantajosa para países europeus devido à políticas de redução de volume de deposição de resíduos orgânicos em aterros. A França se destaca no processo de eliminação de resíduos por incineração, tendo cerca de 150 incineradores em operação. (FORMOSINHO et al, 2000; RUSSO, 2003; SCHALCH, 2002)

No Brasil, a incineração é vista como uma alternativa viável para as grandes metrópoles e, apesar de apresentar problemas como a emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente, cinzas pós-queima que muitas vezes são tóxicas, este processo ainda é considerado “verde” devido ao reaproveitamento da energia térmica gerada. Contudo, incinerar é viável quando se produz grandes volumes de lixo seco, não sendo a realidade do Brasil, onde a maior parte dos resíduos gerados é orgânica. (NEGRÃO, ALMEIDA, 2010; SCHALCH et al, 2002)

2.2 GESTÃO E GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS

O crescimento dos centros urbanos e do setor industrial do Brasil contribui diretamente para o aumento da quantidade de resíduos gerados; contudo, além da grande quantidade, é necessário preocupar-se com a diversidade que os resíduos apresentam, pois os processos de tratamento são diferentes para cada tipo. (FORMOSINHO et al, 2000; FREIRE et al, 2000)

A respeito do lixo doméstico e comercial, os resíduos líquidos, chamados efluentes, são tratados em estações de forma praticamente unificada, ou seja, todo o volume é submetido aos processos da estação. Quanto aos sólidos, existem diversos processos que podem ser empregados para recuperá-los, porém, de formas distintas. Por exemplo, o processo de reciclagem de um plástico não é o mesmo que o do alumínio ou do papel. (RUSSO, 2003)

Essa complexidade de tratamento dos resíduos sólidos deu início aos programas de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos urbanos, cujo objetivo é desenvolver métodos padronizados, porém otimizáveis, de tratamento e destino de resíduos sólidos e reduzir o volume de lixo liberado no meio ambiente. (RUSSO, 2003)

Os termos gestão e gerenciamento, apesar de serem por vezes considerados sinônimos, possuem funções distintas no que diz respeito a tratamento de resíduos. As estratégias e decisões

tomadas para definir o plano de tratamento é a gestão dos resíduos, enquanto o gerenciamento é a parte operacional do plano de tratamento, incluindo os fatores econômicos. (FORMOSINHO et al, 2000; ZANTA, FERREIRA, 2003)

2.2.1 Gerenciamento de Resíduos Químicos Industriais

Os resíduos químicos industriais assemelham-se aos resíduos sólidos no que diz respeito à complexidade, pois além de serem gerados em grande quantidade nos processos de produção, são de naturezas diferentes e exigem análises e tratamentos específicos.

De modo geral, o tratamento de resíduos químicos visa dispor as substâncias químicas na situação em que represente menor prejuízo ao meio ambiente, através de reações para formar compostos menos nocivos, processos biológicos, incineração, processos de separação, diluições etc. Contudo, devido ao alto custo de determinados processos, o fator econômico possui grande importância nos planos de gerenciamento de resíduos; muitas vezes, o método adotado não é o mais efetivo, mas o que economicamente é mais viável e se adequa às especificações da legislação vigente. (ALBERGUINI, SILVA, REZENDE, 2003; JARDIM, 1998; LEVADA, 2008)

Nesse contexto, inserem-se os processos de recuperação, em que determinados produtos podem ser separados do resíduo gerado no processo industrial e reinseridos no mesmo processo ou em outros, gerando assim lucro para a empresa, uma vez que diminui os gastos com a aquisição das substâncias ao prolongar a sua vida útil, além de diminuir o impacto ambiental do processo industrial em questão. Novamente, o fator econômico é o que limita a decisão de realizar ou não este tipo de procedimento, pois se deve levar em consideração o custo de implantação e realização desta etapa ao processo como um todo. (ALBERGUINI, SILVA, REZENDE, 2003; JARDIM, 1998; LEVADA, 2008)

Assim como os processos industriais de fabricação, os processos de tratamento de resíduos químicos necessitam de análise, controle e otimização, para evitar desperdícios e manter a qualidade do processo. Nesse ponto inserem-se as ações de gestão dos resíduos com planejamentos que envolvam não só o desenvolvimento do projeto, mas a sua melhoria através do desenvolvimento de novas tecnologias. (ALBERGUINI, SILVA, REZENDE, 2003; LEVADA, 2008; MISTURA, VANIEL, LINCK, 2011)

Em programas de gestão e gerenciamento de resíduos, um princípio básico é a responsabilidade objetiva, ou seja, o gerador do resíduo é o responsável por ele, de acordo com a Lei 6938/1981. Dessa forma, qualquer resíduo que vier a causar dano ambiental, mesmo que esteja dentro das concentrações permitidas pela legislação vigente, poderá sujeitar o gerador do resíduo a pagar indenização e outras penalidades, sendo esta afirmação válida também para danos indiretamente causados ao meio ambiente. (ALBERGUINI, SILVA, REZENDE, 2003; MISTURA, VANIEL, LINCK, 2011)

Uma das soluções para obter tratamento de resíduos em quantidades satisfatórias para as indústrias têm sido as parcerias destas com instituições de ensino, que desenvolvem Programas de Gestão e Gerenciamento De Resíduos (PGGR). Nestes programas, que começaram a serem implementados a partir da década de 90 no Brasil, várias atividades são simultaneamente desenvolvidas com o objetivo de realizar o tratamento de resíduos de forma eficaz e com redução de danos ambientais e de custos para a empresa e para a instituição de ensino. (ALBERGUINI, SILVA, REZENDE, 2003; LEVADA, 2008; NOLASCO, TAVARES, BENDASSOLLI, 2006)

2.2.2 Recuperação de Solventes

Solventes são compostos capazes de dissolver outras substâncias, podendo ser de origem natural ou sintética. Os solventes orgânicos são classificados conforme sua estrutura química, sendo os seguintes fatores considerados os principais para a sua caracterização: total de átomos de carbono, estrutura da molécula (tipos de cadeia), grupos funcionais, massa e saturação da molécula. (LATYKI, 2017; LEVADA, 2008)

A principal via de produção de solventes orgânicos é através do refino do petróleo, seguida pela síntese em laboratório. Em geral, solventes de menor número de átomos de carbono e maior saturação tendem a ser mais efetivos; contudo, devem ser avaliados os fatores negativos inerentes ao uso de solventes, como a inflamabilidade e a volatilidade destes produtos. (LEVADA, 2008; SOUZA, 2009)

Os solventes orgânicos podem ser utilizados em vários processos das indústrias químicas, como extração, destilação azeotrópica, limpeza de equipamentos etc. Algumas indústrias, como as de tintas e resinas, utilizam solventes como matérias primas e como agentes de limpeza, mos-

trando a diversidade e a importância dada a estes compostos. (LATYKI, 2017; SANSEVERINO, 2000)

A recuperação de solventes se tornou um dos principais métodos de diminuição de perdas destes produtos. Em alguns casos, pode-se recuperar o solvente com pureza adequada para reutilizá-lo no mesmo processo de produção (reciclagem), além de representar menor contaminação ao meio ambiente. (LATYKI, 2017)

Dentre os métodos utilizados para recuperar solventes, a destilação é o mais empregado, sendo a destilação fracionada a mais indicada dentre os tipos de destilação, por permitir maior eficiência do processo e a separação de mais de um componente da mistura. (FOUST, 1982; LATYKI, 2017; TAVARES, BENDASSOLI, 2005; NOLASCO, TAVARES, BENDASSOLI, 2006)

2.3 ACETONITRILA

A acetonitrila ou cianeto de metila (Figura 1) é um composto orgânico translúcido, inflamável, miscível em água e em diversos solventes orgânicos como metanol, acetona, éter etílico, clorofórmio, entre outros. Possui ponto de fusão a $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição a $81,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pode dissolver alguns sais orgânicos como nitrato de prata e nitrato de lítio. (BRACHT, 2011; FERREIRA et al, 2014)

Figura1. Fórmula química (a) e modelo (b) da acetonitrila.



Fonte: LANÇAS, 2009.

Devido às suas características (baixo ponto de fusão, baixa viscosidade e absorção de luz ultravioleta, alta miscibilidade com solventes apolares), a acetonitrila é um dos solventes orgânicos mais utilizados em análises por CLAE, além de ser o solvente mais utilizado em técnicas de

Extração Líquido-Líquido com Partição à Baixa Temperatura (ELL-PBT) e Extração Sólido-Líquido com Partição à Baixa Temperatura (ESL-PBT) para a extração de contaminantes químicos orgânicos em variadas matrizes ambientais. (FERREIRA et al, 2014)

Como evidenciado acima, a acetonitrila possui diversas aplicações, fazendo com que haja grande demanda desta substância em todo o mundo. Contudo, no ano de 2008 houve uma diminuição da produção de acetonitrila devido a diversos fatores, tais como: diminuição da produção de acetonitrila na China, que era um dos maiores fornecedores desta substância; danos causados pelo furacão Ilke a uma fábrica nos Estados Unidos; e crise econômica mundial, o que gerou aumento no preço da acetonitrila, que chegou a subir até 800% em relação aos anos anteriores. (FERREIRA, 2014; LANÇAS, 2009)

2.3.1 Produção Industrial de Acetonitrila

A principal rota de síntese da acetonitrila é obtê-la como subproduto da produção da acrilonitrila (Figura 2), um composto utilizado na fabricação de fibras e resinas de acrílico, principalmente nas indústrias automobilística e têxtil. Contudo, na produção da acrilonitrila apenas uma pequena quantidade de acetonitrila é formada, pois, além deste subproduto, outros são produzidos, como o ácido cianídrico (HCN), que também possui interesse comercial e é produzido em maior quantidade que a acetonitrila. (FERREIRA et al, 2014; LANÇAS, 2009; SILVA, 2014)

Figura 2. Fórmula química (a) e modelo (b) da acrilonitrila.



Fonte: LANÇAS, 2009.

A produção de acrilonitrila ocorre através da amoxidação (processo industrial que utiliza amônia e oxigênio para produzir nitrilas) da acroleína. Existem estudos desenvolvidos para alterar este processo de forma a obter a conversão quase completa da acroleína em acrilonitrila; neste processo, ainda são geradas pequenas quantidades de acetonitrila e outros subprodutos, porém em

quantidades tão pequenas que não é viável realizar a separação com fins comerciais. (BACHT, 2001; FERREIRA et al, 2014; SILVA, 2014)

Com a diminuição da produção de acetonitrila em 2008 e conseqüente aumento do preço deste composto sem perspectiva de redução a curto e médio prazo, estudos com o objetivo de ajustar o processo para levar a maiores conversões de acroleína em acetonitrila foram realizados, tornando, assim, a acetonitrila o produto principal da reação. (BRACHT, 2011)

A reação de amoxidação para a produção de acetonitrila é então realizada em fase vapor, a temperaturas entre 200°C e 350°C, além de ocorrer na presença de quantidades maiores de amônia em relação à metodologia usual (que gera acrilonitrila como produto principal). A proporção amônia/acroleína para produzir acrilonitrila é de 1:1, e a reação ocorre a temperaturas próximas de 400 °C; com a redução da temperatura e aumento da quantidade de amônia presente, é possível obter acetonitrila em concentrações pelo menos duas vezes maiores que a de acrilonitrila, além de alguns subprodutos. (BRACHT, 2011; SILVA, 2014)

2.3.2 Purificação da Acetonitrila

A acetonitrila bruta obtida pelos processos descritos acima necessita de processos adicionais com o objetivo de aumentar o grau de pureza do produto e também o seu valor comercial. A seguir estão resumidos alguns dos métodos para realizar a purificação da acetonitrila, que normalmente contém de 15 a 48% de contaminantes como acrilonitrila, ácido cianídrico, acetona, metanol, acroleína, água, entre outros: (CESAS et al, 2012)

- Destilação simples para remover excesso de HCN seguida de adição de mistura de base forte, formaldeído e água ou base forte e sulfato ferroso, para remover o HCN remanescente; o volume restante é então destilado e coleta-se o azeótropo acetonitrila/água. Adiciona-se cloreto de cálcio anidro para separar a fase aquosa, e a acetonitrila com aproximadamente 5% de água é submetida a destilação novamente para obter acetonitrila com padrões adequados de pureza; (CESAS et al, 2012)

- Destilação simples para remover o excesso de HCN; em seguida o azeótropo acetonitrila/água é submetido a um digestor para ser separado, além de remover o HCN restante com solução de base forte e formaldeído. Após estes processos ocorre a destilação à alta pressão, para en-

tão ser retirada a acetonitrila com maior grau de pureza. (CESAS et al, 2012; PRESSON, WU, SOCKELL, 1982)

2.3.3 Recuperação de acetonitrila

Devido à súbita escassez de acetonitrila ao final do ano de 2008 e aumento significativo do preço dessa substância, houve a necessidade de desenvolver métodos de recuperação deste solvente, especialmente em laboratórios que utilizam a análise por CLAE. Outra razão que levou ao estudo de novas alternativas para recuperação de acetonitrila foram as propriedades nocivas ao ser humano e ao meio ambiente que esta substância apresenta. (BRESOLIN, 2010; OIANO, 2011)

A principal dificuldade encontrada na recuperação da acetonitrila utilizada nas análises por CLAE é a formação de azeótropo acetonitrila-água. A temperatura de ebulição do azeótropo é de 82,0 °C, sendo muito próxima da temperatura de ebulição da acetonitrila pura. Além da formação do azeótropo, existe uma pequena contaminação da acetonitrila com o analito e outras substâncias que possam estar em contato com a acetonitrila, sendo necessário destinar uma etapa do processo de recuperação deste composto para a retirada destes contaminantes. (GODBOLE, 2005; OIANO, 2011; PACHECO, 2009; MORITA, ASSUMPCÃO, 2001)

Para remover os contaminantes mais polares que a acetonitrila, o método mais utilizado é a filtração em alumina neutra. Outra forma de remover as impurezas é realizar a destilação da mistura, de forma que o destilado seria composto somente pelo azeótropo acetonitrila-água. Os métodos atualmente utilizados para recuperação de acetonitrila consistem em otimizações de patentes desenvolvidas há décadas, que envolviam muitas etapas e precisaram sofrer mudanças para que se tornassem mais lucrativos. (CESAS, 2012; GODBOLE, 2005; LUSSLING, SCHREYER, THEISSEN, 1975; PERRIN, ARMAREGO, 1988; PRESSON, WU, SOCKELL, 1982; OIANO, 2011)

Para realizar a separação do azeótropo a fim de obter a acetonitrila pura, existem poucas técnicas desenvolvidas. Um método desenvolvido por Perrin e Armarego em 1988 consiste em realizar agitação do azeótropo com hidróxido de sódio aquoso, seguido de sucessivas lavagens com água, adição de sulfato de sódio anidro e destilação sob pentóxido de fósforo. Morita e As-

sumpção, em 2001, realizaram a eliminação do azeótropo através de sucessivas destilações sob pentóxido de fósforo.

A acetonitrila também forma um azeótropo com o metanol, o que dificulta ainda mais a sua separação, adicionando mais etapas ao processo como um todo, tornando-o mais caro e lento. (CESAS, 2012)

O pentóxido de fósforo é utilizado para “quebrar” o azeótropo acetonitrila-água por ser um poderoso agente dessecante. Contudo, é um composto muito perigoso que pode causar danos severos ao ser humano como queimaduras graves e cegueira. (ROCH, 2015)

Outra forma de realizar a eliminação do azeótropo é através do congelamento. Neste método, a mistura é resfriada até que ocorra a separação das fases aquosa e orgânica (acetonitrila), seguida da destilação da fase orgânica, secagem do destilado com sulfato de sódio anidro ou cloreto de cálcio, seguida de nova destilação. Este método, apesar de envolver diversas etapas, foi o que possibilitou a recuperação de acetonitrila com maior grau de pureza dentre os métodos já existentes (95 a 99%). (DI VITTA et al, 2008; OIANO, 2011; PACHECO, 2009)

2.4 DESTILAÇÃO

A destilação é um processo físico de separação de uma mistura de líquidos ou sólidos dissolvidos que se baseia na diferença de temperatura de ebulição de seus componentes individuais a uma mesma pressão. É um método muito antigo, utilizado inicialmente nos processos de obtenção de medicamentos e na metalurgia. (BELTRAN, 2014; BELTRAN, 1996; SARTORI et al, 2009; HENLEY, SEADER, 1981)

Os primeiros documentos publicados que descrevem a destilação foram: *Liber de arte distillandi*, do cirurgião Hieronymus Brunschwig, em 1500; *De la pirotechnia*, do metalurgista Vanoccio Biringuccio, em 1540; e *De re metallica*, do médico humanista Georgius Agricola, em 1556. (BELTRAN, 2014)

No processo de destilação, a separação dos constituintes baseia-se na diferença de volatilidade entre estes. Há transferência simultânea de massa (vaporização do líquido e condensação do vapor); o vapor formado e o líquido restante possuem os mesmos componentes, normalmente, porém em quantidades relativas diferentes. O produto obtido pela condensação do vapor gerado é conhecido como destilado. (FOUST et al, 1982)

A destilação é o processo de separação mais utilizado em escala industrial devido à eficiência, viabilidade econômica e relativa simplicidade na operação. Nas indústrias, a destilação é utilizada na fabricação de diversos produtos, como o etanol e o açúcar a partir da cana-de-açúcar, combustíveis nas refinarias de petróleo e medicamentos. (BELTRAN, 2014; BRAIBANTE et al, 2013; FOUST et al, 1982; MOREIRA et al, 2008; SARTORI et al, 2009)

Por possuir diversas características favoráveis ao seu uso e ser um processo muito antigo, a destilação foi sendo aprimorada desde que foi desenvolvida. Atualmente, existem diversos tipos de destilação, que se diferenciam pela manipulação de parâmetros para obter melhores resultados de acordo com o tipo de separação que se deseja realizar. A seguir, estão brevemente descritos alguns tipos de destilação, dentre os quais estão os que serão utilizados neste trabalho.

2.4.1 Destilação Simples

Este tipo de destilação é utilizado para separar componentes de uma mistura de líquidos miscíveis cujos pontos de ebulição sejam inferiores a 150 °C e que sejam distantes entre si; para separar componente sólido dissolvido em líquido (neste caso, somente o componente líquido deve sofrer mudança de fase); ou, em caso de misturas com impurezas, estas não sejam voláteis. A destilação simples é a mais utilizada em aulas experimentais, devido à maior praticidade que envolve o processo, sem necessidade de controle de pressão ou adição de colunas. (FOUST et al, 1982)

2.4.2 Destilação Fracionada

É o tipo de destilação mais utilizado em indústrias de grande porte. É utilizada para separar líquidos miscíveis com ponto de ebulição mais próximos à pressão de 1 atm. Neste tipo de destilação ocorrem vaporizações e condensações sucessivas na coluna de fracionamento, que pode ser de recheios (líquido e vapor percorrem a coluna passando por recheio inerte, promovendo contato entre as fases) ou de pratos (dispostos em um casco cilíndrico vertical, de forma que o líquido desce de um prato a outro enquanto o vapor sobe através da coluna, sendo este escoamento denominado cruzado). (FOUST et al, 1982, THOMAS, 2001)

Na separação dos componentes do petróleo, a destilação fracionada é amplamente utilizada; nestes casos, as colunas de destilação são torres de dezenas de metros de altura (tais torres possuem até 50 pratos), e permitem que em determinadas frações da torre seja possível a coleta do destilado produzido até o momento, de acordo com a volatilidade e densidade de cada subproduto do petróleo. (MARIANO, 2001)

Quando a coluna de destilação é eficaz, o vapor que atravessa o condensador é constituído do componente mais volátil puro. Tal eficiência se mede em termos de pratos teóricos e pela análise das curvas de destilação, que se constituem em um gráfico de temperatura de ebulição da mistura x volume de destilado obtido. A eficiência da coluna, neste caso, mede-se pela sua proximidade com a eficiência teórica. Em geral, assume-se que, para uma coluna de fracionamento com 05 pratos teóricos correspondem a 05 destilações sucessivas da mesma mistura. (BUENO, DEGREVE, 1980, CHAGAS, 1999)

2.4.3 Destilação contínua

Neste tipo de processo, a alimentação e a produção do destilado ocorrem de forma constante, sendo, portanto, ideal para processos industriais, em que grandes volumes de produtos químicos necessitam passar pelos equipamentos de destilação. A destilação contínua também é muito empregada na indústria do petróleo, alimentando constantemente as torres de destilação. (FOUST et al, 1982, THOMAS, 2001)

2.4.4 Destilação azeotrópica

A destilação de azeótropos diferencia-se dos outros processos de destilação pela adição de um componente (agente de arraste) com o objetivo de formar um novo azeótropo com um dos componentes presentes na mistura, de forma que este novo azeótropo seja heterogêneo (forme duas fases líquidas em determinadas condições). Neste método, um dos componentes puros é removido pela destilação e o outro é removido através de nova destilação ou por outro método de separação. Em geral, o agente de arraste pode ser reutilizado com a mesma finalidade diversas vezes (VASCONCELOS, 2016)

2.4.5 Destilação em Planta Piloto

Planta piloto pode ser definida como um processo químico em menor escala, que possui a finalidade de coletar dados e informações da operação de um sistema em estudo. São utilizados para estudar processos novos ou existentes a fim de encontrar melhorias. As plantas piloto fornecem condições de estudo para reduzir o risco da construção de plantas em escala industrial e seu custo de implantação. Uma das principais vantagens de utilizar estes equipamentos está no fato de poder representar situações de ordem industrial em condições menores, permitindo realizar variações de parâmetros que seriam muito difíceis em equipamentos de tamanho industrial, além de economizar tempo e recursos financeiros. (FAVARO, 2012, BRASLAVSKY, 2015)

Entre outros benefícios, como maior disponibilidade para desenvolver pesquisas, o uso de planta piloto permite a maior diversidade nos experimentos, podendo alterar diversas variáveis em pouco tempo e com poucos recursos. Estas operações seriam muito demoradas ou mesmo impraticáveis numa escala industrial. (FAVARO, 2012)

O vidro é um bom material para construção de plantas piloto para destilações; permite visualizar o processo hidrodinâmico ocorrendo através de sua estrutura e os materiais podem ser produzidos em formatos diversos. O vidro borossilicato é o mais utilizado para a construção de colunas de destilação devido à sua resistência a produtos químicos e a grandes variações de temperatura. (KRELL, 1982)

3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais, equipamentos e reagentes, bem como procedimentos utilizados para realização do estudo.

3.1 LEVANTAMENTO DOS RESÍDUOS QUÍMICOS LABORATORIAIS DA EST-UEA

Inicialmente, foram realizadas entrevistas com os responsáveis pelos laboratórios químicos da EST-UEA, nas quais foram solicitadas as seguintes informações:

- Volume estimado anual de resíduos químicos sólidos gerados;
- Volume estimado anual de resíduos químicos líquidos gerados (orgânicos e inorgânicos);
- Principais processos geradores de resíduos;
- Método de descarte dos resíduos gerados pelo laboratório;
- Método de armazenamento de resíduos no intervalo entre os descartes;
- Métodos de separação de resíduos, se houver;
- Métodos de recuperação ou reutilização de resíduos, se houver.

Todos os dados coletados foram organizados em tabela para análise. Na entrevista com o responsável pela Central de Analítica do Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia foram coletados 02 L de resíduo gerado pelo equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência presente no referido laboratório e transferidos para o Laboratório de Ensino de Engenharia Química, onde foram realizados os experimentos.

3.2 RECUPERAÇÃO DE ACETONITRILA

3.2.1 Destilação Simples

3.2.1.1 Materiais

Para realizar cada operação de destilação simples foram utilizados os seguintes equipamentos:

- 02 Suportes universais;
- 01 Garra para balão;
- 01 Garra de três dentes com mufa fixa;
- 01 Balão de fundo redondo de 500 mL;
- 01 Conexão para condensador;
- 01 Condensador reto;
- 02 Mangueiras de látex;
- 01 Erlenmeyer de 250 mL;
- 01 Béquer de 500 mL;
- 01 Béquer de 100 mL;
- 01 Béquer de 50 mL;
- 03 Funis de vidro;
- 01 Manta aquecedora elétrica;
- 02 Plataformas elevatórias;
- 01 Termômetro digital;
- 01 Rolha furada;
- 01 Cronômetro;
- 03 Balões volumétricos de 100 mL com tampa;
- Pérolas de vidro;

3.2.1.2 Procedimento Experimental

Inicialmente os equipamentos foram montados conforme apresenta a Figura 3. Utilizando a proveta, foram coletados 250 mL de resíduo e inseridos no balão de fundo redondo, em seguida foram adicionadas pérolas de vidro. A manta aquecedora foi ligada e iniciou-se o cronômetro. Foram coletados os dados da temperatura apresentada no termômetro a cada minuto durante 01 hora e 30 minutos.

Quando o sistema atingiu 75,0 °C foi retirada a primeira fração (Fração 1) e transferida para um balão volumétrico; ao final do experimento, o destilado (Fração 2) foi transferido para um balão volumétrico e o resíduo não destilado foi transferido para um balão volumétrico (Fra-

ção 3). Cada balão volumétrico foi identificado e submetido ao procedimento de congelamento. O experimento foi realizado em triplicata.

Figura 3 – Aparelhagem para destilação simples.



Fonte: Própria.

3.2.2 Congelamento das Frações

3.2.2.1 Materiais

Para realizar esta parte do experimento, foram utilizados os seguintes materiais:

- 06 Balões volumétricos de 50 mL com tampa;
- 06 Funis de vidro;
- 01 Refrigerador.

3.2.2.2 Procedimento Experimental

As frações 1 e 2 de cada experimento de destilação foram submetidas à refrigeração em refrigerador Panasonic modelo NR-BT40B de 120W por 48 horas. Após o tempo de refrigeração,

a porção líquida de cada fração foi separada da porção congelada utilizando os funis e os balões volumétricos. Cada balão foi identificado pra seguir para a próxima etapa do experimento.

3.2.3 Destilação Fracionada

3.2.3.1 Materiais

Para realizar cada operação de destilação fracionada foram utilizados os seguintes materiais:

- 02 Suportes universais;
- 01 Garra para a coluna;
- 01 Coluna de 09 pratos para destilação fracionada;
- 01 Garra de três dentes com mufa fixa;
- 01 Balão de fundo redondo de 250 mL;
- 01 Conexão para condensador;
- 01 Condensador reto;
- 02 Mangueiras de látex;
- 01 Balão de fundo chato de 100 mL;
- 02 Provetas de 100 mL;
- 01 Funil de Vidro;
- 01 Manta aquecedora elétrica;
- 02 Plataformas elevatórias;
- 01 Balão volumétrico de 50 mL com tampa;
- 01 Termômetro digital;
- 01 Rolha furada;
- Pérolas de vidro.

3.2.3.2 Procedimento Experimental

Os equipamentos acima citados foram montados conforme o esquema da Figura 4.

Figura 4 – Esquema de destilação fracionada.



Fonte: Própria

Utilizando a proveta, foi inserida no balão de fundo redondo a porção líquida da fração 2 e em seguida foram adicionadas pérolas de vidro. A manta aquecedora foi ligada e iniciou-se o cronômetro. Foram coletados os dados da temperatura apresentada no termômetro a cada minuto até que a temperatura do sistema atingisse 82,5 °C.

Todo o volume destilado foi inserido em balão volumétrico e identificado para ser enviado para análise. O mesmo procedimento se repetiu para a porção líquida da fração 1 coletada na etapa de congelamento.

3.2.4 Análise das Amostras

Para a determinação da porcentagem de recuperação de acetonitrila foram analisadas as seguintes amostras:

- Amostra de resíduo inicial;

- Amostra da porção líquida da fração 2 antes da etapa de destilação fracionada (resíduo intermediário);
- Amostra da porção líquida da fração 2 após a destilação fracionada;
- Amostra da porção líquida da fração 1 após a destilação fracionada;
- Amostra de acetonitrila e água nas proporções de 50%, 60%, 70%, 80% e 90% de acetonitrila;
- Amostra de acetonitrila pura.

O equipamento utilizado para realizar as análises foi o cromatógrafo gasoso – espectrômetro de massa modelo GCMS-QP2010 Ultra da marca SHIMADZU acoplado ao sistema de injeção de amostras AOC 5000 PLUS da mesma marca, representados nas Figuras 5 e 6, respectivamente. O equipamento está localizado no Laboratório ILUM do Centro de Desenvolvimento de Tecnologias e Inovação da Universidade do Estado do Amazonas (CDTI-UEA).

Figura 5 - Cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massa.



Fonte: SHIMADZU, 2019.

As condições de análise das amostras no equipamento foram as seguintes: coluna de HP₅ (5% fenil + 95% dimetilsilicone); d.i 0,25 mm e 0,25 mm de espessura de filme; volume injetado de 250 µL em split; temperatura inicial de 40,0 °C; tempo no sistema de injeção de 5 min; gradiente de temperatura de 40 a 150 °C de 5 °C por minuto e de 150 a 240 °C de 10 °C por minuto; gás hélio como gás de arraste a 1,0 mL por minuto.

Após a análise das amostras foi construída uma curva padrão utilizando o software Excel 2010 para determinação das concentrações de acetonitrila nas demais amostras.

Figura 6 – Sistema de injeção de amostras acoplado ao equipamento de análise.



Fonte: SHIMADZU, 2019.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 LEVANTAMENTO DOS RESÍDUOS QUÍMICOS LABORATORIAIS GERADOS PELA EST-UEA

Para fazer a verificação dos resíduos químicos gerados em todos os laboratórios químicos da EST-UEA de forma clara, os dados coletados nas entrevistas foram resumidos na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Estimativa de resíduos químicos produzidos pelos laboratórios da EST-UEA anualmente.

Laboratório	Volume de Resíduos Orgânicos gerados (L)	Volume de Resíduos Inorgânicos gerados (L)	Volume total de resíduos gerados (L)
Laboratório do Grupo Crowfoot de Métodos de Raios X	-	01	01
Central de Analítica do Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia	50	-	50
Laboratório ILUM (CDTI-UEA)	10	05	15
Laboratório de Ensino de Engenharia Química	120	30	150
TOTAL	180	36	216

Fonte: Própria.

Algumas considerações e cálculos foram realizados para cada laboratório, para que fosse possível obter os valores estimados por ano, que serão descritas abaixo.

Não foram considerados os demais laboratórios químicos da EST-UEA, que são: Laboratório de Engenharia Química 01, Laboratório de Engenharia Química 02, Laboratório de Enge-

nharia Química 03 e Laboratório de Engenharia Química 04; isso ocorreu pois os reagentes utilizados nos experimentos com os equipamentos destes referidos laboratórios são coletados e preparados no Laboratório de Ensino de Engenharia Química e então transportados para o laboratório de destino.

Os resíduos químicos gerados no Laboratório do Grupo Crowfoot de Métodos de Raios-X são constituídos principalmente de ácido bórico, utilizado para fazer pastilhas prensadas para analisar amostras sólidas no Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X presente no laboratório. Existem outros tipos de resíduos gerados, como ceras e resinas, porém em volumes muito pequenos (inferiores a 50 mL), que não foram considerados para este levantamento.

Os resíduos gerados no laboratório ILUM são armazenados em recipientes que diferenciam os resíduos orgânicos e inorgânicos, de modo que a estimativa do volume anual foi realizada facilmente. Durante a entrevista com o responsável, observou-se que os resíduos orgânicos gerados no referido laboratório são constituídos majoritariamente de solventes, extratos com solvente e soluções padrão de substância para análise. Quanto aos resíduos inorgânicos, a maioria são sais inorgânicos e amostras metálicas.

Na Central de Analítica do Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia, todo o volume de resíduo orgânico gerado é proveniente das análises por CLAE, constituídas majoritariamente por misturas de acetonitrila, água e metanol. Durante a visita ao laboratório foi coletada a amostra deste resíduo para realizar o experimento de recuperação de acetonitrila. Não há resíduos inorgânicos gerados neste laboratório.

O levantamento mais complexo realizado pertence ao Laboratório de Ensino de Engenharia Química. Como explicado anteriormente, neste laboratório preparam-se reagentes, soluções e amostras que serão utilizados em outros laboratórios. Desta forma, o cálculo da geração de resíduos foi baseado no consumo anual de reagentes, em vez do volume de resíduos armazenados.

O Laboratório de Ensino de Engenharia Química é utilizado para a maioria das aulas práticas do curso de Engenharia Química, além de ser usado para experimentos de trabalhos de conclusão de curso, projetos de pesquisa, entre outros. Dessa forma, a maior variedade e quantidade de produtos químicos e, conseqüentemente, de resíduos químicos da EST-UEA é gerada neste local.

O procedimento para a determinação do volume de resíduos produzidos no Laboratório de Ensino de Engenharia Química foi baseado nos levantamentos dos reagentes necessários para

cada aula prática de cada disciplina do curso de Engenharia Química, considerando que cada disciplina é ofertada três vezes ao ano (duas turmas no período previsto e uma turma fora de período). Os volumes utilizados de cada produto químico foram então somados, observando a diferenciação entre os resíduos orgânicos e inorgânicos e obteve-se o valor estimado presente na Tabela 1.

Observou-se que o maior volume de resíduos gerados é orgânico, o que se explica pelo grande volume de resíduos gerados em aulas práticas das disciplinas de Química Orgânica e Bioquímica Experimental e Microbiologia Industrial.

Todos os resíduos gerados nos laboratórios químicos das EST-UEA são armazenados e periodicamente contrata-se empresa especializada para realizar a coleta, transporte e destinação final (incineração) dos resíduos produzidos. Na Tabela 2 encontra-se o valor médio das propostas técnicas do último orçamento cotado para a prestação desse serviço.

Tabela 2 - Orçamento para coleta, transporte e destinação de resíduos químicos.

Serviço	Valor unitário	Quantidade	Valor total
Coleta e destinação final de efluentes químicos industriais	R\$ 0,65/L de resíduo	216 L	R\$ 140,40
Transporte	R\$ 250,00	1	R\$ 250,00
TOTAL	-	-	R\$ 390,40

Fonte: Própria.

Observa-se pela Tabela 2 que o custo com transporte é muito superior ao custo de coleta e destinação do volume anual de resíduos químicos gerados pela EST-UEA. Por este motivo, os descartes são armazenados por períodos maiores, sendo realizado este serviço citado acima a cada 2 ou 3 anos, conforme capacidade de armazenamento dos laboratórios.

Além do descarte por incineração, não foram obtidas informações positivas a respeito de sistemas de recuperação de resíduos nos laboratórios. Entretanto, é importante notar que não são todos os laboratórios químicos da EST-UEA que estão em condições plenas de operação. Os quatro Laboratórios de Engenharia Química (LEQ) que o campus possui ainda não utilizados com a capacidade real de experimentos e análises que possui, dados os equipamentos localizados nestes. Estes laboratórios possuem equipamentos em fase de calibração, instalação e testes iniciais para então serem utilizados normalmente.

Espera-se que em curto prazo os LEQ's estejam completamente disponíveis para aulas práticas, pesquisas e outros estudos, e como os equipamentos presentes nestes laboratórios são voltados para a engenharia química, muitas vezes exigem maiores volumes de reagente, pois alguns destes simulam equipamentos industriais, como uma planta piloto de destilação, por exemplo.

Com o iminente aumento do volume de resíduos a serem gerados, é importante que sejam testadas ou desenvolvidas metodologias que se adequem ao tratamento dos resíduos gerados, utilizando equipamentos já existentes na Universidade. A implementação destes tipos de medidas operacionais são os primeiros passos para a criação de um programa de gestão e gerenciamento de resíduos laboratoriais ou sólidos, como os que existem em outras Universidades como a USP de São Carlos e a Universidade Estadual de Feira de Santana. (FURIAM, GÜNTHER, 2006, LEVADA, 2008)

4.2 RECUPERAÇÃO DE ACETONITRILA

Após a realização das etapas do processo de recuperação e antes de serem submetidos às análises, foi medido o volume de cada fração e comparado com o volume inicial de resíduo. Estes valores encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3- Volumes obtidos para as amostras em relação ao volume inicial.

Amostra	Volume obtido	% em relação ao volume inicial
Resíduo Inicial	250,0 ± 0,5 mL	100%
Resíduo Intermediário	55,0 ± 0,5 mL	22%
Fração 1	35,0 ± 0,5 mL	14%
Fração 2	26,0 ± 0,5 mL	10,4%

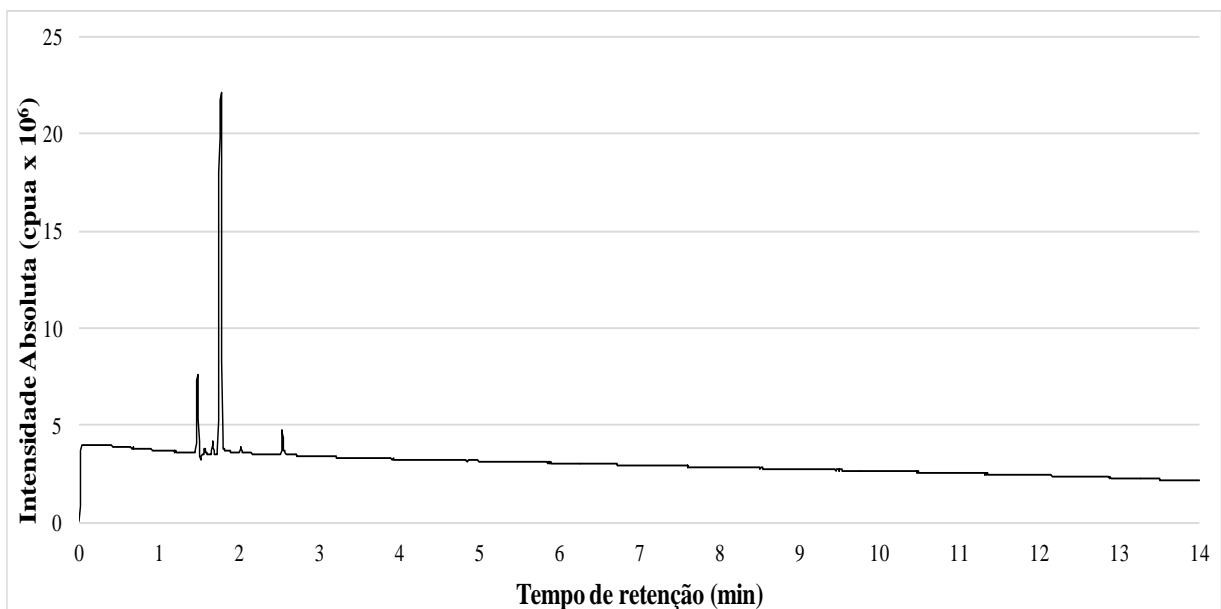
Fonte: Própria.

Observa-se que o menor volume corresponde à Fração 2, cujo intervalo de temperatura durante a destilação simples foi menor, porém englobando o ponto de ebulição da acetonitrila pura. As amostras foram então submetidas à análise pelo cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massa.

Para que pudessem ser calculadas as porcentagens de acetonitrila em cada amostra, foi necessário construir uma curva padrão de amostras de acetonitrila em diferentes concentrações e analisá-las no cromatógrafo. Estes dados encontram-se no ANEXO A deste trabalho. A curva padrão também foi utilizada para verificar o tempo de retenção da acetonitrila, cujo resultado foi de 1,76 min. Os cromatogramas utilizados para construir a curva padrão apresentam os resultados de 0 a 46min; contudo, para facilitar a verificação dos picos obtidos nas amostras, os cromatogramas das frações e dos resíduos foram reduzidos para o intervalo de 0 a 14 min.

As Figuras 7, 8, 9 e 10 a seguir apresentam os cromatogramas do resíduo inicial, resíduo intermediário, Fração 1 e Fração 2, respectivamente.

Figura 7 – Cromatograma da amostra do resíduo inicial.



Fonte: (ILUM, 2019)

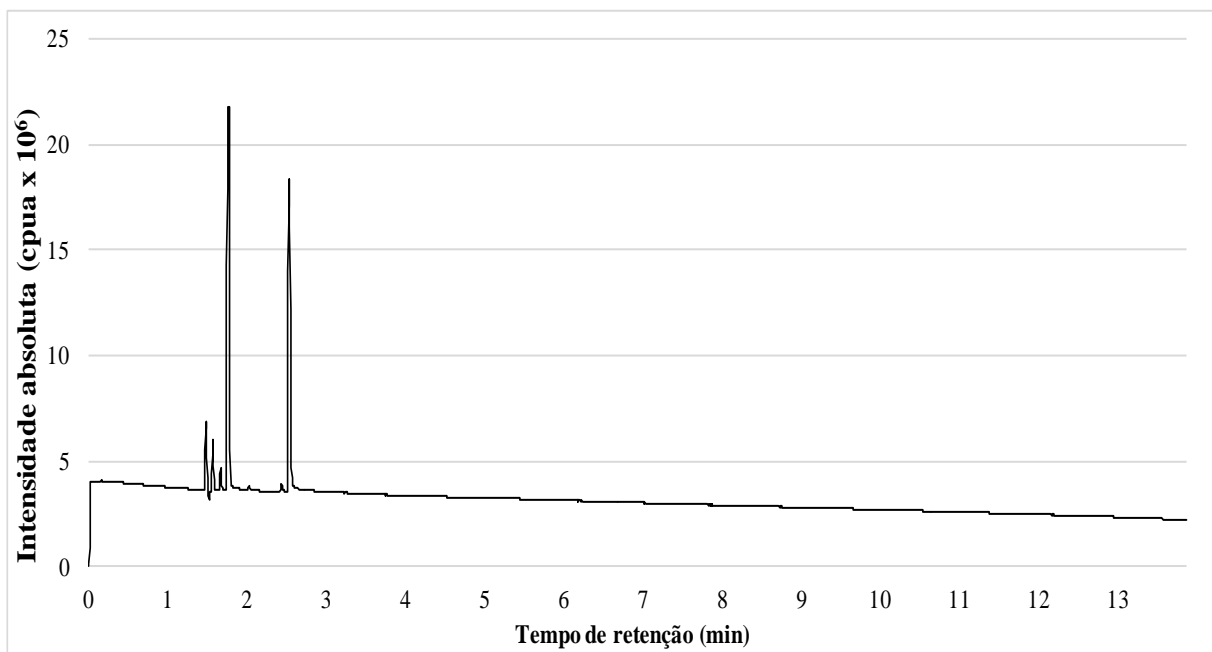
A amostra do resíduo inicial apresentou o pico referente à acetonitrila com o tempo de retenção de 1,76 min, além de outros picos menores referentes aos contaminantes presentes.

Os demais cromatogramas apresentam o pico referente à acetonitrila com o mesmo tempo de retenção, entretanto, além dos picos menores, existe outro pico acentuado cujo tempo de retenção foi de 2,53 min em todas as amostras.

A análise qualitativa dos resultados mostrou que os picos menores, anteriores à acetonitrila, referem-se ao oxigênio, hidrazina e carbohidrazida. O pico que aparece após o da acetonitrila, em 2,53 min foi identificado como aziridina. Todos os compostos identificados, com exceção da

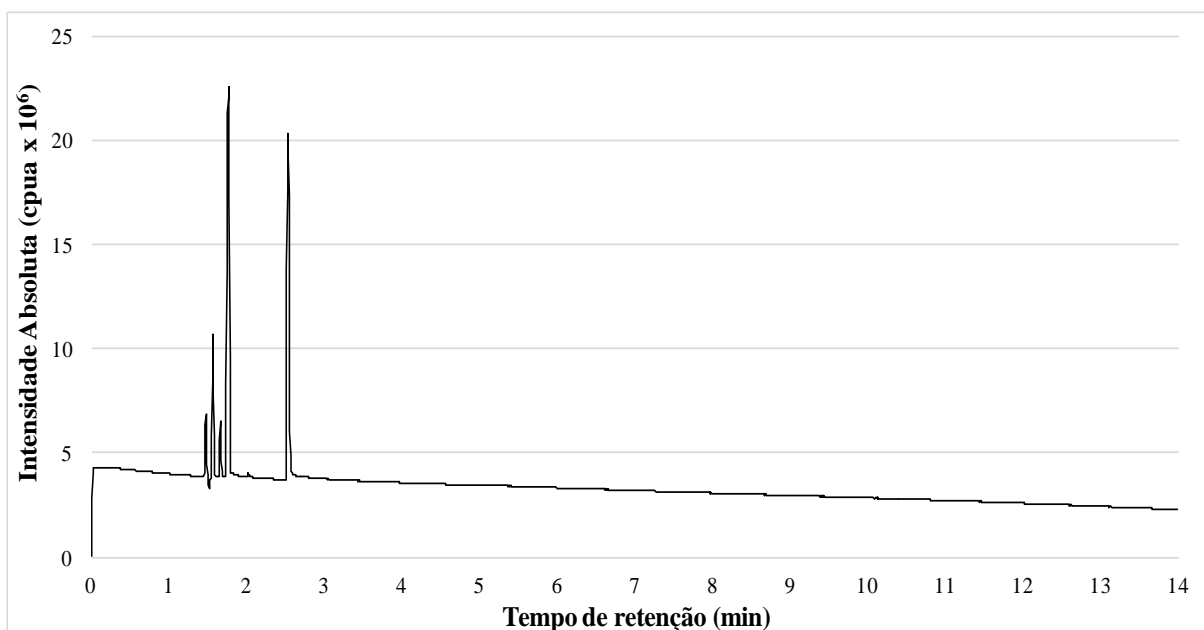
acetonitrila e do oxigênio, são resíduos de amostras analisadas no equipamento de CLAE. (ILUM, 2019)

Figura 8 – Cromatograma da amostra de resíduo intermediário.



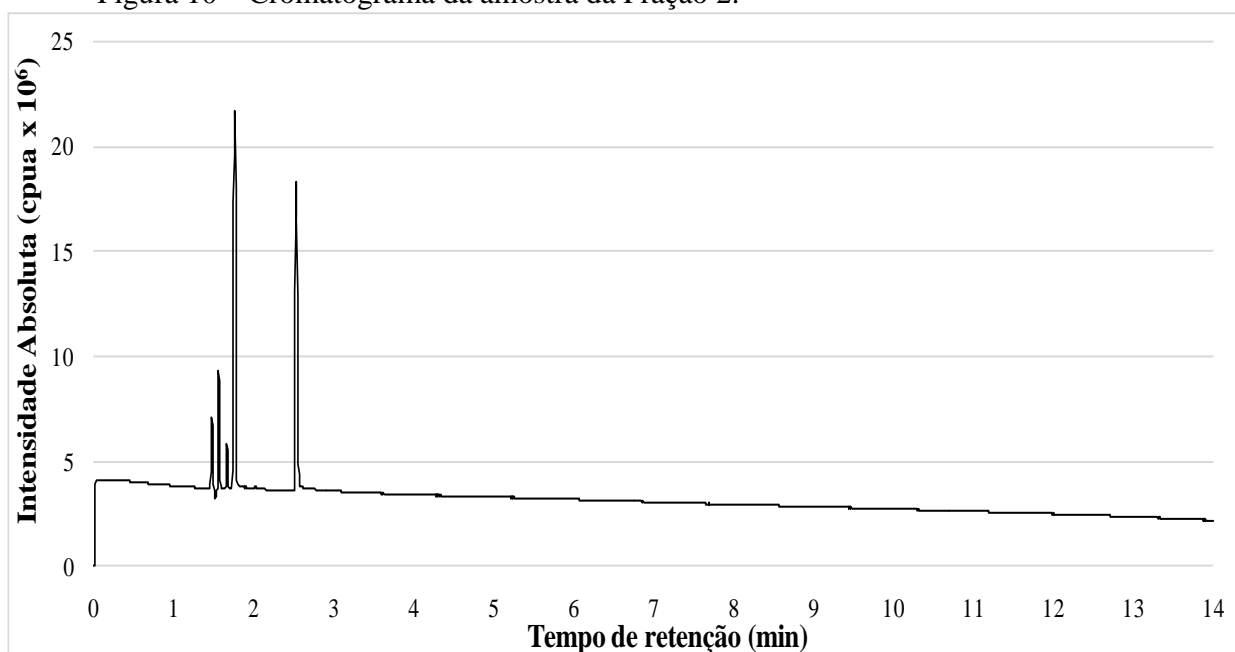
Fonte: (ILUM, 2019)

Figura 9 – Cromatograma da amostra da Fração 1.



Fonte: (ILUM, 2019)

Figura 10 – Cromatograma da amostra da Fração 2.



Fonte: (ILUM, 2019)

Para determinar a concentração de acetonitrila em cada amostra, utilizou-se a curva padrão que foi construída previamente (ANEXO A). Aplicou-se a regressão linear para obter a expressão da concentração de acetonitrila em relação à área sob os picos desta substância. Os resultados obtidos encontram-se expressos na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentração de acetonitrila nas amostras de resíduos e frações.

Amostra	Concentração de acetonitrila (%)
Resíduo inicial	60,46%
Resíduo intermediário	83,32%
Fração 1	64,75%
Fração 2	94,75%

Fonte: (ILUM, 2019)

Observou-se que a Fração 2 apresentou maior concentração de acetonitrila. Esse resultado é explicado pelo intervalo de temperatura no qual foi separada esta fração, porém optou-se por analisar também a Fração 1 uma vez que o objetivo do processo é recuperar a maior quantidade de acetonitrila possível. Contudo, o resultado da concentração para a Fração 1, ao final do pro-

cesso completo é semelhante à concentração de acetonitrila no resíduo inicial, não sendo adequada, portanto, a utilização desta fração.

Por outro lado, o resíduo intermediário da Fração 2, antes de ser submetido à destilação fracionada apresentou resultados significativos, e após a destilação, a concentração desta fração obtida, apesar de não ser adequada para o uso no equipamento de CLAE, poder ser considerada como acetonitrila recuperada, sendo necessárias etapas seguintes para que se atinja o grau de pureza para ser utilizada novamente em análises por CLAE.

Analisando economicamente o processo, considerando a potência da manta térmica (130W) e do equipamento de refrigeração (120W) e o tempo de uso de cada um, para uma tarifa de R\$ 1,07 por kWh, tem-se que o custo médio para a recuperação de um litro de acetonitrila com o grau de pureza obtido nesse experimento é de R\$ 67,29. Tal valor encontra-se abaixo do preço do litro da acetonitrila pura, que pode variar de R\$500,00 a R\$ 1.500,00. Nesse caso, observa-se que existe margem para a inserção de outras etapas no processo de recuperação com a intenção de aumentar a pureza do produto.

5 CONCLUSÃO

O levantamento dos resíduos químicos laboratoriais gerados pela EST-UEA foi realizado em sua totalidade. Observou-se que todos os laboratórios possuem controle dos resíduos gerados, que é uma etapa fundamental para que se inicie um programa de gestão e gerenciamento de resíduos no futuro.

A separação do azeótropo aconteceu através do método de congelamento. Apesar de não ser uma alternativa rápida, o método se mostrou eficaz, uma vez que foi obtida acetonitrila com grau de pureza de 94,75%. O método de recuperação não foi suficiente para separar acetonitrila com pureza adequada para análises por CLAE.

Contudo, o método apresentou custo muito baixo em comparação com a aquisição do produto novo, sendo justificável a implementação de novas etapas que auxiliem na recuperação de acetonitrila de alto grau de pureza.

Através dos estudos e entrevistas realizados, observou-se que a Escola Superior de Tecnologia possui tecnologia e capacidade física para realizar tratamento dos resíduos químicos gerados pelos laboratórios químicos como alternativa à incineração.

6 PERSPECTIVAS

- Realização de novos estudos com o objetivo de recuperar resíduos na EST-UEA;
- Implementação de melhorias ao método apresentado, como o aumento do número de destilações fracionadas;
- Após a melhoria do processo de recuperação de acetonitrila, utilizá-lo na planta piloto de destilação, para que se realize em maior escala e se torne padronizado na Universidade;
- Elaboração de um programa de gestão e gerenciamento de resíduos químicos.

REFERÊNCIAS

- 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. 291-295, 2003.
- ALBUQUERQUE, P.P, STRAUCH, M., **Resíduos: Como lidar com recursos naturais**. São Leopoldo/RS, Editora Oikos Ltda. 2008.
- BELTRAN, M.H.R. Destilação: A arte de extrair virtudes. **Química Nova na Escola**. n. 4, p. 24-27, 1996.
- BELTRAN, M. H. R. Destilação no século XVI: entre ciência e arte química. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 10, n. 19, 2014.
- BRACHT, F. ACETONITRILA (CAS No. 75-05-8). **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 1, p. 51-52, 2011.
- BRAIBANTE, M. E. F.; PAZINATO, M. S.; ROCHA, T. R. da; FRIEDRICH, L. da S.; NARDY, F. C. A cana-de-açúcar no Brasil sob um olhar químico e histórico: uma abordagem interdisciplinar. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p. 3-10, 2013.
- BRASLAVSKY, G. L. **Avaliação das condições de operação no processo de destilação contínua com aplicação do simulador CHEMCAD 6.1**. Manaus, 2015.
- BRESOLIN, J. D.; FERREIRA, L. R.; GOUVEA, S. P. Avaliação ecotoxicológica de resíduos de cromatografia líquida contendo acetonitrila. In: **Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CROMATOLOGRAFIA E TÉCNICAS AFINS, 4. Campos do Jordão. 2010.
- BUENO, W. A.; DEGREVE, L. **Manual de Laboratório de Físico-Química**. São Paulo: Mc Graw-Hill do Brasil, 1980.
- CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 808-813, 2002.
- CESAS, R. **Recovery of acetonitrile from a waste stream**. Depositante: Romas Cesas. US 2012/0073954-A1. Depósito: 28/09/2010. Concessão: 29/03/2012.
- CHAGAS, A. P. **Termodinâmica química**. Campinas: Editora da Unicamp, 1999.
- DI VITTA, P. B., ANDRADE, L. H., MARZORATI, L., DI VITTA, C., BAADER, W. J. **Gerenciamento de resíduos químicos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo**. Universidade de Passo Fundo (UPF), 2008.

- FAVARO, J. **Controle Preditivo Aplicado à Planta Piloto de Neutralização de pH**. São Paulo: Universidade de São Paulo – Escola Politécnica, 2012.
- FERREIRA, R. S., DEGER, C. A., DAEMME, L. C., NADOLNY, M. S. Proposição de uma nova metodologia para redução do uso de acetonitrila utilizada em ensaios para determinação dos aldeídos presentes nas emissões veiculares. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 689-702, 2014.
- FORMOSINHO, S. J; PIO, C.A.; BARROS, J.H.; CAVALHEIRO, J.R.. **Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos**. Comissão Científica Independente De Controlo E Fiscalização Ambiental Da Co-Incineração. Aveiro, Portugal, 2000.
- FOUST, A.S; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. 1982.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**. 2000
- FURIAM, S. M.; GÜNTHER, W. R. Avaliação da educação ambiental no gerenciamento dos resíduos sólidos no campus da Universidade Estadual de Feira de Santana. **Revista Sitientibus**, v. 35, p. 7-27, 2006.
- GODBOLE, S.P. **Purification and recovery of acetonitrile from waste solvent acetonitrile**. Depositante: The Standard Oil Company. US n. 6843890-B1. Depósito: 23/07/1999. Concessão: 18/01/2005.
- HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering**. John Wiley & Sons, Canadá. 1981.
- ILUM - Centro de Desenvolvimento de Tecnologias e Inovação da Universidade do Estado do Amazonas (CDTI-UEA).
- JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 671, 1998.
- KRELL, E. **Handbook of Laboratory Distillation**. 2nd ed. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.
- LANÇAS, Fernando M. Como economizar (ou eliminar o uso de) acetonitrila em tempos de “crise”. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 1, p. 51-60, 2009.
- LATYKI, B. L. **Comparação entre os métodos de recuperação de solvente industrial por destilação simples e fracionada**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2017.

LEVADA, J. C. **Gestão e gerenciamento de resíduos químicos e aplicação da tecnologia de destilação na recuperação de solventes orgânicos: Estudo de caso da reciclagem do xileno.** Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

LUSSLING, T.; SCHREYER, G.; THEISSEN, F. **Process for recovery of pure acetonitrile.** Depositante: Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler. US n.3870746. Depósito:14/01/1972. Concessão: 11/03/1975.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2001.

MISTURA, C. M.; VANIEL, A. P. H.; LINCK, M. R. Gerenciamento de Resíduos dos Laboratórios de Ensino de Química da Universidade de Passo Fundo, RS. **Revista CIATEC-UPF**, v. 2, n. 1, p. 54-64, 2011.

MOREIRA, A. M.; PELLANDA, A.; VELOZ, C.; BUTRIMAVICIUS, P.; PORTO, M.; AHÓN, V.; COSTA, A. Estudo da integração energética de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo. In: **4º. Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás-PDPETRO.** 2008.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação.** 1. ed. São Paulo: E. Blücher, 2001. 630 p.

NEGRÃO, M.; ALMEIDA, A. A. Incineração de resíduos: contexto e riscos associados. **Paris: Fundação France Libertés**, v. 15, 2010.

NOLASCO, F. R.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de programas de gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais em universidades: análise crítica e recomendações. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 118-124, abr./jun. 2006.

OIANO, J., DE SOUZA, A. M., SANTIAGO, M. D. A., SANTOS, M. D. S., PACHECO, S. Metodologias rápidas e de baixo custo para tratamento e recuperação de alguns solventes orgânicos utilizados em separações cromatográficas. In: **Embrapa Agroindústria de Alimentos-Artigo em anais de congresso (ALICE).** SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, Foz do Iguaçu, 2011.

PACHECO, S. Godoy, R. L. O, Oiano-Neto, J, Araujo, M. C. P., ROSA, J, & MONTE, P. Recuperação e reutilização de acetonitrila utilizada em análise de açúcares por cromatografia líquida de alta eficiência. In: **Embrapa Agroindústria de Alimentos-Resumo em anais de congresso (ALICE).** In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE METODOLOGIAS E GESTÃO DE LABORATÓRIOS DA EMBRAPA, 14.; SIMPÓSIO SOBRE METODOLOGIAS DE LABORATÓRIOS DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, Rio de Janeiro: 2009.

PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of laboratory chemicals.** 3rd ed. Oxford; New York: Pergamon Press, 1988.

PRESSON, R.D; WU, H; SOCKELL, E.J. **Continuous acetonitrile recovery process**. Depositante: The Standard Oil Company. US n. 4362603. Depósito: 02/01/1981 Concessão: 07/12/1982.

ROCH, C. **Ficha de dados de segurança em conformidade com 1907/2006/CE**, Artigo 31º data da impressão, 2015.

RUSSO, M. A. T. **Tratamento de resíduos sólidos**. Universidade de Coimbra-Faculdade de Ciências e Tecnologia–Departamento de Engenharia Civil, 2003.

SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 102-107, 2000.

SARTORI, E. R.; BATISTA, É. F.; DOS SANTOS, V. B.; FATIBELLO-FILHO, O. Construção e aplicação de um destilador como alternativa simples e criativa para a compreensão dos fenômenos ocorridos no processo de destilação. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 1, p. 55-57, 2009.

SCHALCH, V.; LEITE, W. D. A.; FERNANDES, J. L.; CASTRO, M. C. A. A. **Gestão e gerenciamento de resíduos sólidos**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos–Universidade de São Paulo. 2002

SCHIMADZU. Cromatógrafo Gasoso - Espectrômetro de Massa. Disponível em <<http://www.shimadzu.com.br>>. Acesso em 01 de junho de 2019.

SILVA, L. D. **Catalisadores de óxidos metálicos contendo antimônio para a produção da acrilonitrila**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

SOUZA, P. A. F. **Recuperação do solvente dos resíduos do processo de pintura na indústria moveleira**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

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

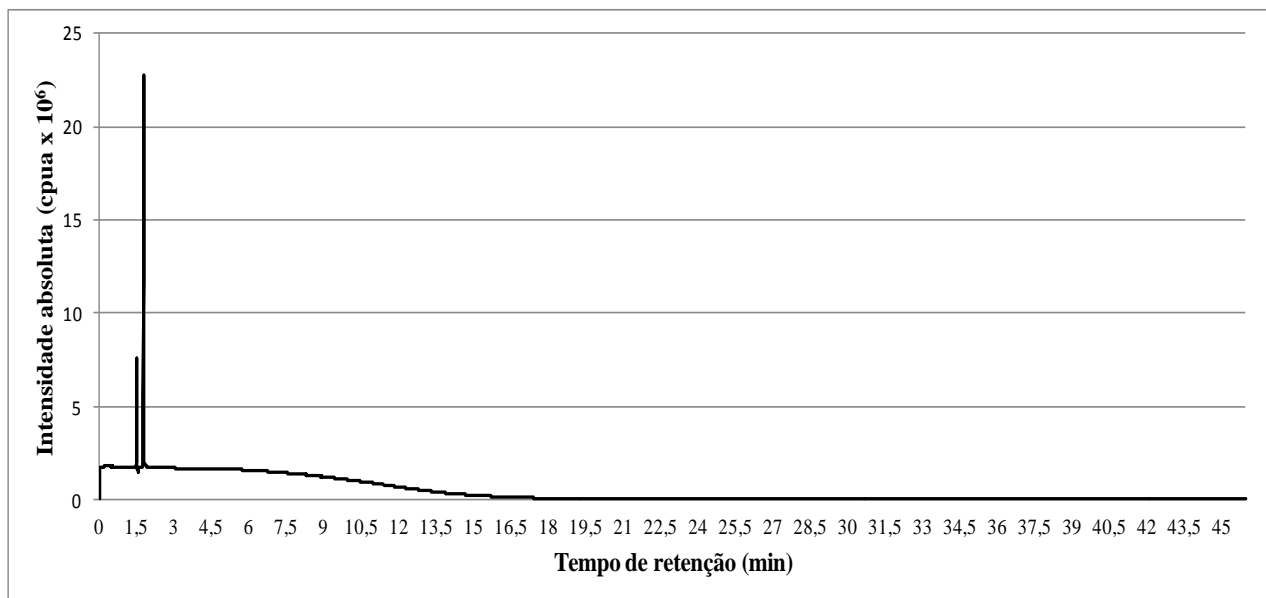
THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

VASCONCELOS, A. L. S. Simulação, identificação e controle de uma coluna de destilação azeotrópica não-convencional. **Revista Tecnologia**, v. 31, n. 2, p. 164-177, 2016.

ZANTA, V. M.; FERREIRA, C. F. A. **Gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos**. AB de Castilho Júnior. Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. São Carlos, SP: Rima Artes e Textos, 2003.

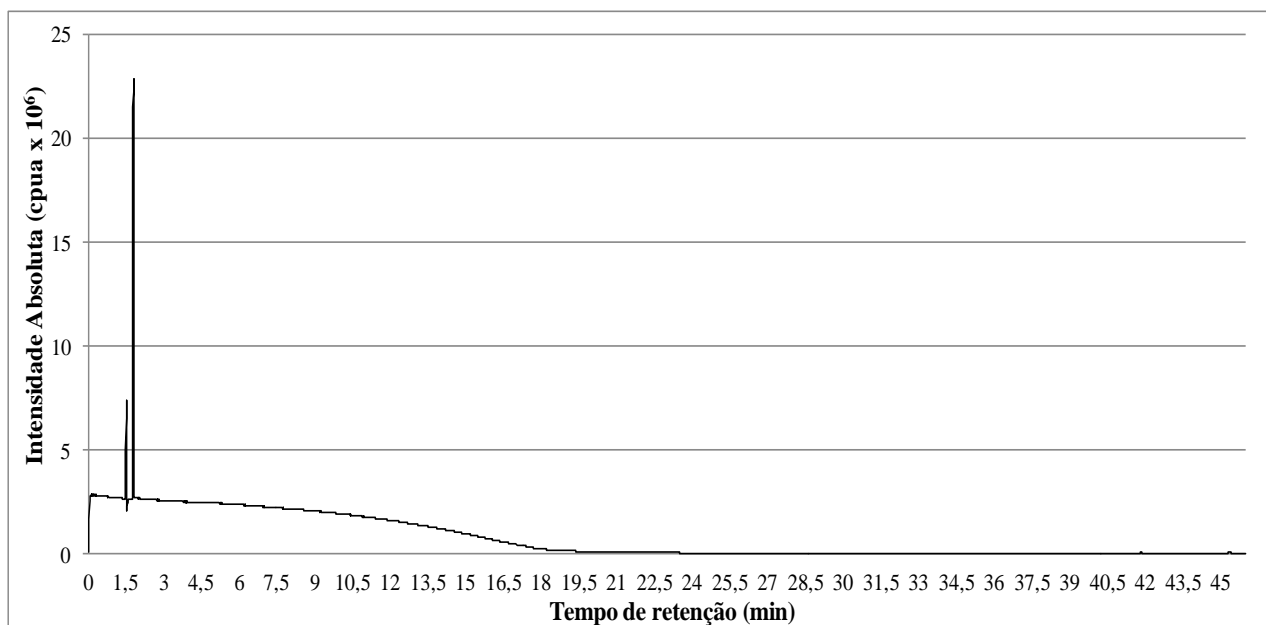
ANEXOS**ANEXO A – CROMATOGRAMAS UTILIZADOS PARA OBTER A CURVA PADRÃO DA ACETONITRILA**

Figura 11 – Cromatograma para 50% de Acetonitrila.



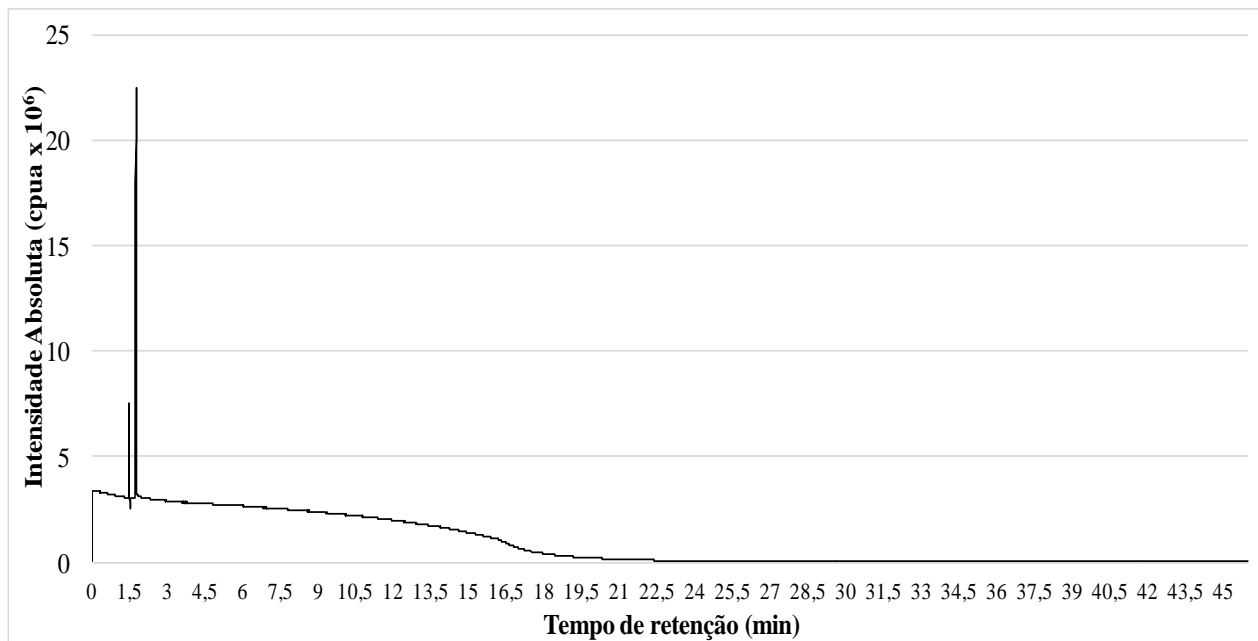
Fonte: (ILUM, 2019)

Figura 12 – Cromatograma para 60% de Acetonitrila.



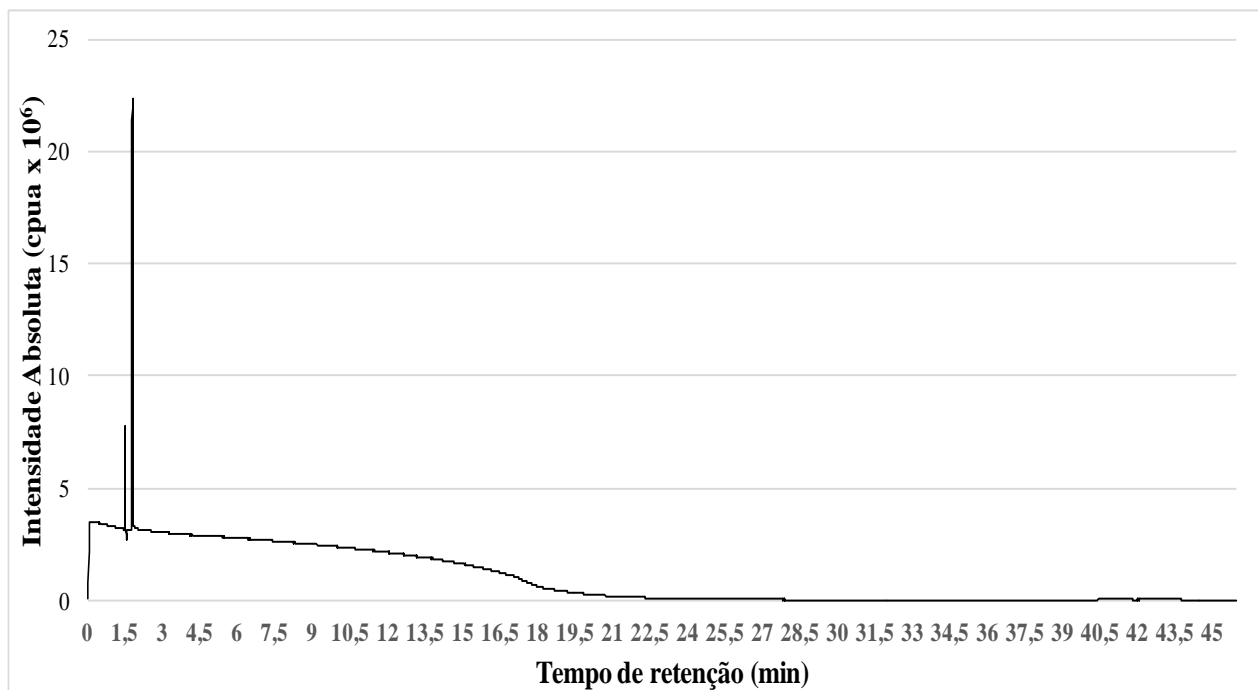
Fonte: (ILUM, 2019)

Figura 13 – Cromatograma para 70% de Acetonitrila.



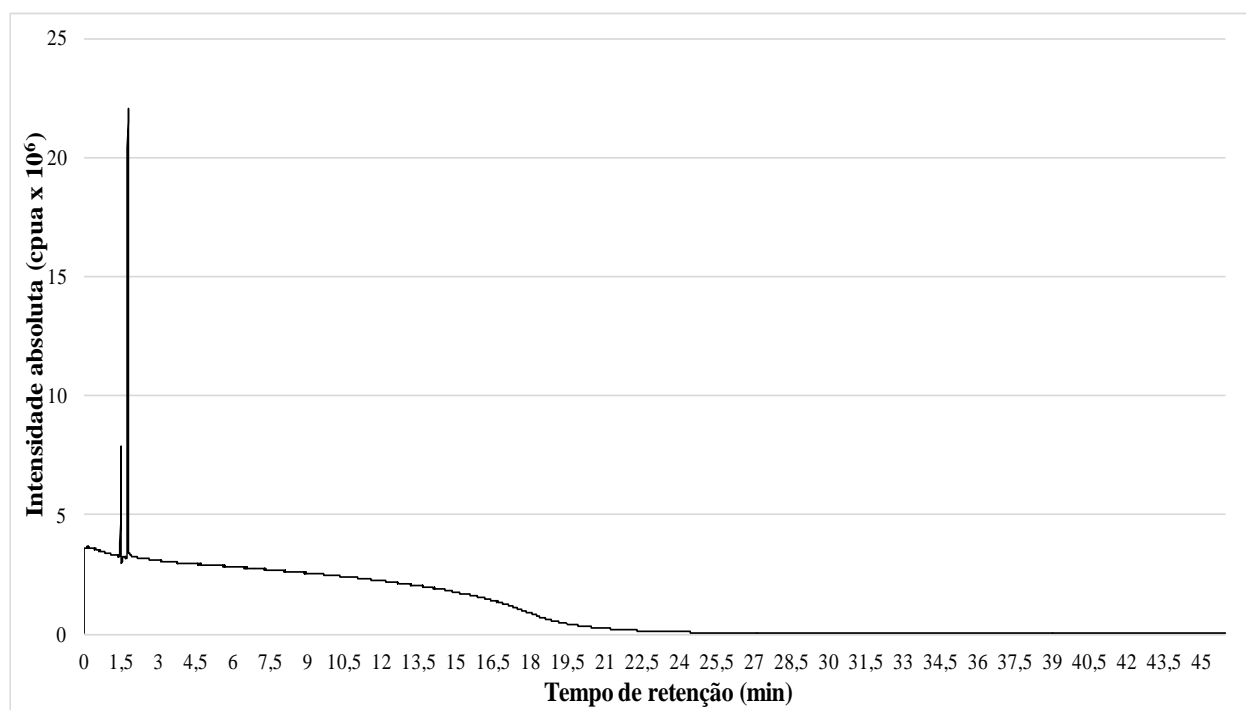
Fonte: (ILUM, 2019)

Figura 14 – Cromatograma para 80% de Acetonitrila.



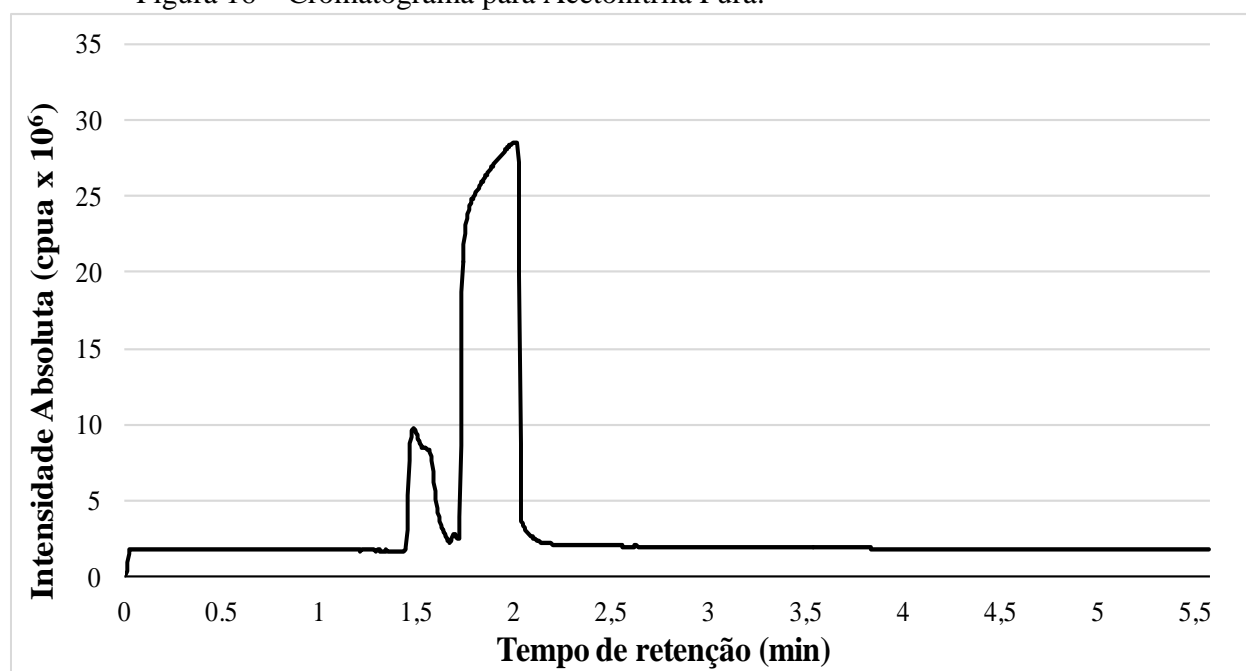
Fonte: (ILUM, 2019)

Figura 15 – Cromatograma para 90% de Acetonitrila.



Fonte: (ILUM, 2019)

Figura 16 – Cromatograma para Acetonitrila Pura.



Fonte: (ILUM, 2019)