

GESTIÓN DE RESIDUOS QUÍMICOS EN EL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE SÃO PAULO

Patricia B. Di Vitta, Nancy A. Toyofuki, Patricia N. H. e Silva, Lílana Marzorati, Claudio Di Vitta y Wilhelm J. Baader

Instituto de Química da Universidade de São Paulo
Av. Professor Lineu Prestes, 748 - Butantã, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil
+55 11 3091-3081, +55 11 3815-5579 (Fax)
pabusko@iq.usp.br

Palabras Claves: Gestión de residuos, Recuperación de disolventes, Residuos peligrosos

SUMMARY

This work describes the actions taken since the beginning of our Chemical Waste Management Program: i) identification of the main types of residues; ii) quantification of the residues already existing; iii) inventory of the reagents and solvents stored and iv) outfit of a laboratory for chemical residues treatment (CTRQD). In CTRQD both heavy metal solutions and organic solvents were treated. Since 2003, we processed almost 5.000 Kg of about 10 types of solvents using batch distillation. Some of these solvents were recovered from mixtures: HPLC was recovered from acetonitrile/water mixtures, n-hexane and dichloromethane were recovered from dichloromethane/n-hexane mixtures and hexanes were recovered from hexanes/ethyl acetate mixtures after ester hydrolysis with KOH using phase transfer catalysis. Organic solvents were also recovered from liquid scintillation wastes. It was also established the feasibility of reusing solid KOH, dryers and phase transfer catalysts. Other solvents could be recovered by washing with aqueous HCl.

RESUMEN

El presente trabajo describe las acciones desarrolladas desde la implantación del Programa de Gestión de Residuos Químicos en la Universidad de São Paulo: i) identificación de las principales clases de residuos generadas; ii) caracterización y cuantificación de los residuos almacenados; iii) inventarios de reactivos y disolventes; iv) montaje de un laboratorio (CTRQD) para el tratamiento de los residuos generados en gran volumen o de mayor peligrosidad; En CTRQD han sido destilados alrededor de 5.000 Kg de 10 disolventes distintos. Los disolventes han sido colectados aislados o en mezclas: Acetonitrilo ha sido recuperado de mezclas de acetonitrilo/agua, n-hexano y diclorometano han sido recuperados de mezclas de n-hexano/diclorometano y hexanos han sido recuperados de mezclas de hexanos/acetato de etilo tras hidrólisis con KOH y catálisis por transferencia de fases. Substancias como KOH, catalizadores y agentes secantes pudieron ser reusados.

El Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Tras ser creado en 1970, el Instituto de Química de la Universidad de São Paulo (IQUSP) se ha convertido en el más grande centro de estudios químicos de Brasil, embarcando científicos provenientes de las cátedras de Química y Bioquímica de las antiguas Facultades de Medicina, Odontología, Farmacia y de Filosofía, Ciencias e Letras, y de la Escuela Politécnica. El IQUSP está situado en el campus de la Ciudad Universitaria, en la capital de la Provincia de São Paulo. En sus dos Departamentos (Química Fundamental y Bioquímica), hay 110 investigadores y alrededor de 50 ayudantes técnicos además de un equipo administrativo de casi 100 personas, todos dedicados a las actividades de enseñanza y investigación científica. Para apoyarlas también hay una Central de Análisis, un gran Depósito de Reactivos Químicos y de Animales además de talleres mecánicos, de carpintería y de electrónica.

El IQUSP admite 120 estudiantes de Química cada año. Los estudios tardan 4 años para los que vienen a las clases de día y 5 para los que acuden al curso nocturno. Estos estudiantes pasan casi mitad del tiempo en prácticas de laboratorio. Además, en el IQUSP estudian química otros 6300 estudiantes de 25 cursos de otras Facultades del Campus, o sea, el 16% de todos los estudiantes de la Universidad.

El IQUSP actúa también a nivel de postgrado. Tanto así es que en los últimos treinta años ahí se hicieron 1000 Doctores y 700 Maestros. Alrededor de seis mil horas de clases en disciplinas de postgrado han sido suministradas en el 2004.

El IQUSP y la cuestión de los residuos químicos

En Brasil, el cuidado con el Medio Ambiente y a la seguridad en Laboratorios Químicos se ha revestido de importancia solamente en los últimos 15 o 20 años. Muchos Comités han sido creados en el IQUSP, en los años 90, para controlar el uso de materiales peligrosos y la generación de residuos. Hoy existen solamente las *Comisiones de Seguridad, Protección Radiológica, de Bioseguridad*, y el *Servicio de Prevención de Riesgos Laborales*. Estas comisiones comparten la supervisión de los riesgos. Así, se ha editado un *Manual de Seguridad*, que ha servido para que los estudiantes y trabajadores conozcan aspectos de seguridad radiológica, química y microbiológica.

En el año 1994 se ha equipado el Depósito de Reactivos Químicos con estanterías de albañilería y una buena aireación. Además, se ha empleado una persona para controlar la entrada y salida de materiales peligrosos. Todavía, del antiguo depósito han restado casi 500 vasos y botellas conteniendo materiales desconocidos.

El contexto de los residuos orgánicos generados en los laboratorios del IQUSP ha mejorado desde el 1992 porque se ha empezado a incinerarlos, como resultado de un acuerdo entre el IQUSP y Hoechst del Brasil, en cambio de análisis químicas de parte del IQUSP. Sin embargo, la recuperación de disolventes casi nunca era practicada en el IQUSP.

Los materiales inorgánicos conteniendo metales pesados (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}), provenientes de las clases de química, se mantenían en contenedores, mientras los cationes Hg_2^{2+} , Hg^{2+} y Ag^+ , se guardaban aislados para posterior recuperación. El mercurio metálico era reciclado tras la purificación por destilación en uno de los laboratorios del IQUSP.

La implantación del Programa de Gestión de Residuos Químicos del IQUSP

Solamente al final del año 2000 el *Comité de Seguridad* recibió la incumbencia de planear y implementar la *Gestión de Residuos Químicos en el IQUSP*. Se han tomado por directivas la destrucción de los materiales desconocidos que se han encontrado en los depósitos del IQUSP y la recuperación de disolventes para disminuir la incineración de estos.

El trabajo empezó por la contratación de personal dedicado a la gestión de los residuos peligrosos. Se hizo el inventario de los residuos que se generaban en el IQUSP. Hemos entrevistado personalmente el responsable por cada laboratorio del IQUSP. Las entrevistas tardaron de 15 a 90 minutos y los datos obtenidos se presentan en la Tabla 1. Con estos datos se concluyó que la fuente mayor de residuos en el IQUSP eran los disolventes. Pero ni todos los disolventes se usaban aislados. Así, el hexano y el acetato de etilo eran mezclados para las separaciones por cromatografías en columna. Lo mismo ocurría con el metanol, el isopropanol y el acetonitrilo, mezclados para uso en *HPLC*.

TABLA 1. Principales residuos generados en 2002 en el IQUSP

Residuos	Cantidad (Kg)
Disolventes halogenados (diclorometano y cloroformo)	3000
Disolventes no halogenados	10000
Mezcla de disolventes de columna cromatográfica (hexano/acetato de etilo)	4000
Mezcla de disolventes de <i>HPLC</i> (acetonitrilo, metanol o isopropanol)	2400
Disoluciones acuosas de metales pesados (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , etc.)	180
Disoluciones acuosas ácidas	*
Disoluciones acuosas básicas	*
Residuos sólidos orgánicos	220
Residuos sólidos inorgánicos	190
Residuos sólidos orgánicos y inorgánicos con metales pesados	160
Vidrio	*
Plástico	*
Otros: tintas, resinas, herbicidas, pesticidas, etc.	*

*No ha sido posible estimar, a la vez que estos residuos no son producidos en cantidades fijas;

TABLA 2. Disolventes más utilizados en el IQUSP (2002)

Disolvente	Volumen (L)
Etanol	7200
Hexano	2200
Acetato de Etilo	1800
Diclorometano	1600
Acetona	1400
Metanol	1300
Éter etílico	930
Acetonitrilo	910
Cloroformo	570
Tetrahidrofurano	530

Tolueno	310
Benzeno	260
<i>i</i> -Propanol	130

También ha sido comprobado que los residuos sólidos contenían, además de plásticos y trozos de vidrios, papeles de filtración impregnados con pequeñas cantidades de productos químicos.

La infraestructura

Para llevar al reto la gestión de los residuos, un laboratorio (nombrado “Centro de Tratamiento de Residuos Químicos y Disolventes/CTRQD) con 80 m² fué preparado. Tras arreglos de las instalaciones eléctricas y hidráulicas se puso en funcionamiento una capilla “walk in” y otra convencional. Una parte del suelo interior ha sido rebajada y allí se ha construido una estructura en acero inoxidable con 2,5 m de altura con capacidad para sostener hasta 12 equipos de destilación de 5 o 10 L. Hemos empezado con 7 equipos de destilación con columnas de 1 m con relleno de Raschig, además de otros 2 con matraces de 20 L y columnas de Raschig de 3 m de altura. Para recuperar los disolventes grado *HPLC* se compró un aparato *spinning band* con matraz de 12 L.

Para precipitar los metales pesados, se instaló un matraz de 10 L y 3 bocas con agitación mecánica, además de 1 salida en el fondo para descargar sólidos en un aparato de filtración al vacío. Se ha trasladado para el CTRQD el sistema para destilación de mercurio metálico.

Un cromatógrafo gaseoso (SHIMADZU GC-17A) también ha sido comprado para las prácticas analíticas.

Hay que añadir que el CTRQD solamente maneja disolventes orgánicos y metales pesados. Otros residuos generados en el IQUSP son manejados por el laboratorio generador.

La recuperación de los disolventes

Se ha decidido empezar la recuperación de los 10 disolventes más utilizados: acetato de etilo, acetona, acetonitrilo, cloroformo, diclorometano (DCM), etanol, éter etílico, hexanos, n-hexano y metanol). Los 5 laboratorios que generaban más residuos de disolventes recibieron botellas plásticas de 5, 10 o 20 L para la recogida de los residuos de disolventes. No se utilizaron botellas más grandes para evitar la acumulación de grandes volúmenes de residuos en los laboratorios. Las mezclas recogidas se analizan para certificación de las composiciones de las mismas.

Los disolventes recogidos casi puros pueden ser destilados sin tratamiento previo o tras lavado con agua y secado. Aquellos que estén contaminados por azufre o otras sustancias de fuerte olor suelen aún ser purificados con el empleo de carbón activo. Así, los disolventes (4 L) han sido dejados fluir, por gravedad, a través de una columna (1,20 x 0,04 m) con relleno secuencial de alumina ácida (10 g), carbón activo (10 g) y KOH (5 g). El eluido ha sido una vez más destilado.

Las mezclas de disolventes clorados y alcoholes o acetona y de hexanos y alcoholes o acetona han sido lavadas con HCl acuoso y agua para remoción de los disolventes

hidrosolubles. Tras secado y destilado, los disolventes clorados y los hexanos han sido recuperados. También es posible recuperar estas mezclas en composición de su respectivo azeótropo.

Metanol puede ser recuperado de mezclas de metanol y agua provenientes de HPLC tras destilación fraccionada.

Algunas mezclas de disolventes como n-hexano y diclorometano (75-95%) han sido recuperadas. Partiendo de 16L de la mezcla, puede obtenerse alrededor de 8 L de n-hexano puro, 4 L de una mezcla de n-hexano y diclorometano (90-99%) y 4 L de diclorometano con no mínimo 90% de pureza. El disolvente clorado puede ser utilizado para extracciones, mientras la mezcla que contiene hasta 10% de DCM puede ser redestilada.

Acetonitrilo puede ser recuperado tras tratamiento de las mezclas de acetonitrilo/agua por congelamiento, seguido de decantación, destilación del azeótropo, secado con CaCl_2 y nueva destilación.

La recuperación de mezclas de hexanos/acetato de etilo es complicada, a la vez que el n-hexano y el acetato de etilo, por constituyen un azeótropo de punto de ebullición igual a 65 °C, conteniendo 62% de n-hexano, en peso, son inseparables por destilación. Aún hay otra complicación: hexano comercializase como mezclas de isómeros (metil-pentanos, dimetil-butanos, etc.). Esto hace muy difícil la resolución de mezclas de hexanos/acetato de etilo. Así, para aprovechar el máximo de los disolventes, decidimos intentar quitar el acetato de etilo de las mezclas con hexano por la hidrólisis del éster empleándose medio alcalino (con hidróxido de potasio en agua en frío). Aún que el último disolvente sea más caro, hemos creído sacar ventaja de esto por así obtenerse hexano puro, disolvente obtenible solamente de fuentes no renovables.

El hidróxido de potasio sólido, recuperado de los tratamientos de tetrahidrofurano (THF) y del eter etílico, hoy disponible en grandes cantidades en el IQUSP, nos ha venido bien para la hidrólisis del acetato de etilo. El hidróxido de potasio, tras filtración y evaporación de los eteres residuales al vacío, ha sido utilizado, sin purificación, en la hidrólisis, que se ha mostrado muy lenta: una semana ha sido necesaria para hidrolizar todo acetato de etilo presente a 25 % en 4 L de una mezcla con hexanos empleándose 0,5 L de una solución saturada con KOH. Así, empezamos a utilizar los residuos de la producción de ciertos catalizadores de transferencia de fases, generados en uno de nuestros laboratorios de investigación, y el tiempo de hidrólisis ha disminuido para 2 días bajo el empleo de 1 g de catalizador (sales cuaternarios de alquilamonio).

Con el empleo del descrito anteriormente se ha conseguido recuperar los disolventes con rendimientos de 75% a 95% y purezas de 95 a 99%.

La destinación de las soluciones con metales pesados

Por cierto los residuos contaminados con metales pesados constituyen los más depreciados hasta ahora en el IQUSP. Estos residuos, en soluciones diluidas, vienen, en gran parte, de las clases de química analítica y de actividades de investigación. Hay también soluciones que se generan en el CTRQD mientras se trata el mercurio metálico. Para disminuir el volumen de estas soluciones, decidimos concentrarlas por evaporación natural, al aire, en cubos de 20 L cubiertos por telas. Las soluciones concentradas se plantea tratar con tiourea o tioacetamida en medio amoniacal, o con sulfuro, para precipitación de los sulfuros insolubles de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} . Los iones CrO_4^{2-}

residuales se los vamos precipitar como $PbCrO_4$ o $BaCrO_4$. Todos los precipitados se plantea enviar a un relleno sanitario.

El tratamiento de los residuos desconocidos

En 2002, firmamos un acuerdo con Teris del Brasil para la incineración de casi 5500 Kg de mezclas de disolventes y 1800 Kg de residuos sólidos. Se han incluido en estas incineraciones alrededor de 450 recipientes con contenido desconocido, que se han encontrado en el IQUSP. La mayor parte de estos se ha tenido como orgánicos, tras pruebas de solubilidad en agua y en disolventes orgánicos. Aún quedan casi 50 recipientes que se revelaran muy reactivos con el agua y que, por consiguiente, aguardan otras providencias.

Para evitarse la acumulación de materiales desconocidos se planteó uniformizar los rótulos de vidrios de los reactivos.

Otras medidas se han tomado con respecto al Depósito de Reactivos del IQUSP: se crearon reglas para clasificación de reactivos según la peligrosidad y reactividad, y para ingreso y salida de materiales; el cambio de reactivos entre los investigadores ha sido incentivado para la disminución de los estoques.

El tratamiento de residuos sólidos

Entre los residuos sólidos peligrosos generados en el IQUSP hay papeles de filtración impregnados con pequeñas cantidades de productos químicos, materiales plásticos y vidrios con restos de productos de síntesis. Estos residuos se plantea recoger en contenedores para que sean posteriormente incinerados.

El tratamiento de residuos radioactivos conteniendo disolventes orgánicos

Líquidos de Centelleo contienen 57 % de disolventes orgánicos (tolueno, xilol, metanol o *p*-dioxano), 5% de trazadores radioactivos (3H , ^{14}C , ^{125}I , ^{32}P , etc.), 5% de centelladores (p. ex., POP - 2,5-difeniloxazol o POPOP - 2-*p*-fenilenobis-5-feniloxazol-), 28% de emulsionante (Triton® o Antarox®) y 10% de agua de disolución. Trás su utilización, si las actividades se quedan abajo de las recomendadas por la CNEN, Comisión Nacional de Energía Nuclear¹ ($3,7 \times 10^{10}$ Bq y $18,5 \times 10^{10}$ Bq) para trazadores conteniendo ^{14}C y 3H , respectivamente), pueden ser tratados como residuo químico. Sin embargo, estas soluciones no se pueden incinerar, por recomendación de CNEN. Así, hay que mantenerlas guardadas. Para la reducción del volumen de estos líquidos, a ejemplo de Mangravite² y Dellamano³, destilamos el disolvente que se mostró isento de radioactividad. La solución acuosa que continene el material radioactivo se quedará guardada hasta que esté segura para descarte, mientras el disolvente pudo ser incinerado, a la vez que no había interés en su utilización.

CONCLUSIONES

Con el anteriormente descrito, queda claro que la gestión de residuos en una Institución de Investigación y Enseñanza puede ser conseguida. Tras un inventario y clasificación de los residuos fueron determinadas las acciones para reducir el descarte por incineración con incentivo a la recuperación de disolventes y al tratamiento de los metales pesados.

Tras la determinación de los tipos y de las cantidades de disolventes utilizados en el IQUSP, se ha podido recuperarlos en rendimientos que variaron del 75% al 95% y purezas del 95 al 99%, a depender de las técnicas utilizadas (lavado, secado, congelamiento, hidrólisis, etc.). Otros materiales han recibido una destinación correcta. En un laboratorio especial para estas tareas, se han establecido las condiciones para las destilaciones y precipitaciones de metales pesados. Así se ha conseguido un importante ahorro para la Universidad en el pago por las incineraciones y en la compra de disolventes.

AGRADECIMIENTOS

A FAPESP, por la financiación (FAPESP 2001/01221-3, *Tratamento e Gerenciamento de Resíduos Químicos no IQUSP*).

BIBLIOGRAFÍA

¹Normativa CNEN-NE-6.05 “Gerência de Rejeitos radioativos em instalações radiativas”, Novembro, **1985**

²Mangravite, J. A. ; Gallis, D. ; e Foery, R. *Am. Lab.* **1983**, *15*, 24.

³Dellamano, J. C.; <http://www.ipen.br/nr/pd06.htm>; Radioactive Waste Management II, poster 3, 2-5 maio de 1989, Brygton, British Nuclear Energy Society.

Glosário de abreviaciones

1. CTRQD: Central de Tratamiento de Resíduos Químicos y Disolventes
2. IQUSP: Instituto de Química de la Universidad de São Paulo
3. HPLC: High Performance Liquid Chromatography
4. DCM: Diclorometano
5. THF: Tetrahidrofurano
6. CNEN: Comisión Nacional de Energia Nuclear