

# **RECICLADORA ARTESANAL DE LÂMPADAS FLUORESCENTES: ESTUDO DE CASO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE MÉTODO ALTERNATIVO DE DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO**

**Débora Maia Pereira**

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

**Allegra Viviane Yallouz**

Orientador, Farmacêutica, D. Sc.

## **RESUMO**

*Neste trabalho são apresentados e discutidos resultados referentes à aplicação de um método alternativo de determinação de mercúrio na avaliação dos pontos críticos do processo produtivo de uma recicladora artesanal de lâmpadas fluorescentes. Foram avaliados os prováveis pontos da exposição ocupacional dos trabalhadores e de poluição ambiental. Observou-se que a etapa de abertura das lâmpadas e o descarte dos efluentes são os pontos mais críticos para a saúde*

*ocupacional e a poluição ambiental, respectivamente. A exposição dos operadores vem sendo acompanhada desde outubro de 2003, pela determinação de mercúrio em urina e os resultados demonstraram que o principal trabalhador da recicladora encontra-se em situação preocupante devido a tendência de crescimento do teor de mercúrio. No que se refere à poluição ambiental, observou-se que o ponto mais crítico é o efluente contendo altos teores de mercúrio.*

## **1. INTRODUÇÃO**

O setor de lâmpadas fluorescentes chegou a produzir 70 milhões de lâmpadas fluorescentes tubulares e importou 6 milhões para uso doméstico em 2002, chegando a cerca de 20 milhões em 2003. No entanto o uso de cada lâmpada é limitado a cerca de 20000 horas (Philips, 2000). O seu descarte requer cuidados com o transporte, armazenamento e tratamento antes da colocação em aterro ou incineração (Machado, 1999) devido ao alto teor de mercúrio (4700 mg/kg) na composição da poeira fosfórica aderida às paredes do tubo de vidro. (Mercury Recovery Services, in Truesdale et al). Uma alternativa para o descarte adequado é a reciclagem das lâmpadas fluorescentes. Pode-se aproveitar quase tudo: vidro, mercúrio, alumínio, plástico e metal. No Brasil existem apenas quatro recicladoras oficiais – uma

em São Paulo, duas em Santa Catarina e uma no Paraná. Este número reduzido de recicladoras é o principal entrave para que se adote este tipo de descarte, porque dependendo da localização em que as lâmpadas estejam, o transporte pode elevar significativamente o preço da reciclagem, desmotivando-a. Uma alternativa informal surgiu na região metropolitana de São Paulo e do Rio de Janeiro: a reciclagem artesanal para o aproveitamento do tubo de vidro para a fabricação de peças decorativas. Em abril de 2003 foi adequada para determinação em urina (Yallouz et al, ENQA, 2003) o método semiquantitativo de determinação de mercúrio -MSQ, inicialmente desenvolvido para análise de pescado (Yallouz et al, 2000). Os voluntários submetidos aos testes são trabalhadores de uma recicladora artesanal localizada na região metropolitana do Rio de Janeiro (Pereira, DM 2003 & Yallouz, AV). Os resultados das condições de trabalho e os fatos observados nos motivou a identificar os pontos críticos do processo além de acompanhar a exposição dos trabalhadores ao vapor de mercúrio. Os resultados serão utilizados para a elaboração de recomendações de soluções alternativas de baixo custo, visando a implementação de uma mini-recicladora modelo, onde práticas ambientalmente corretas e seguras para o trabalhador serão utilizadas.

**Tabela 1: Recomendação das normas regulamentadoras para teor de mercúrio.**

Matriz	Concentração	Instituição	
Ar	0,04mg/m <sup>3</sup>	ABNT NBR10004 NR-15	
Efluentes	0,01 mg/L	CONAMA/FEEMA	
Urina	0-5 (µg/g de creatinina)	Não exposto	OMS/NIOSH/NR-7
	5-35 (µg/g de creatinina)	Exposto e não contaminado	
	Acima de 35 (µg/g de creatinina)	Exposto e contaminado	ABNT NBR10004
	Até 33 (µg/gde creatinina)		

## 2. OBJETIVOS

◆ Caracterizar o processo produtivo. ◆ Identificar os pontos críticos e avaliar o potencial de aplicação de método alternativo para determinação de mercúrio para o acompanhamento da saúde do trabalhador e para poluição ambiental do processo de reciclagem de lâmpadas fluorescentes visando o

aproveitamento do tubo de vidro. ♦ Adequar o MSQ para a determinação de mercúrio no ar.

## **3-MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Caracterização do processo produtivo**

A caracterização do processo produtivo foi feita a partir de visitas acompanhadas pelo proprietário da recicladora, descrevendo todo o processo produtivo. Cada etapa foi fotografada para registrar a técnica e condições de trabalho. Além disso, todos os funcionários (total de 12) foram submetidos a uma entrevista individual, onde foram levantadas questões referentes ao histórico desta alternativa de reciclagem, tempo de exercício de cada um na atividade e na recicladora, as funções exercidas nos últimos meses além dos dados sociais. Contamos com a participação do arquiteto Jacinto Frangela, do CETEM e da aluna de arquitetura da UFRJ, Lídia Frangela para auxiliar na identificação dos principais pontos de melhoria.

### **3.2 Identificação dos pontos críticos do processo produtivo**

Durante o acompanhamento do processo produtivo, foram observados vários possíveis pontos críticos, dentre os quais: as condições ergonômicas, a disposição da sucata, o uso indiscriminado das utilidades (água, luz, gás) e possíveis pontos de liberação de mercúrio para o meio ambiente. Nosso foco para este trabalho ficou concentrado na liberação de mercúrio para o meio ambiente e a exposição ocupacional. Como indicadores para esta avaliação foi utilizada a determinação de mercúrio em amostras de efluentes, solos e rejeitos, ar, urina e vidro – antes e depois do aquecimento, dado às dúvidas apresentadas quanto à eficiência de lavagem e à provável fixação/penetração do mercúrio na parede do vidro.

#### **3.2.1 Acompanhamento da exposição ocupacional dos trabalhadores**

##### **3.2.1.1 Análise de urina**

Para o acompanhamento da exposição dos trabalhadores, utilizou-se como indicador, a urina dos voluntários, coletada durante 24 horas. Dos voluntários participantes, somente um deles participou da primeira campanha, onde foi

inicialmente testada a adaptação do MSQ (*Pereira, DM 2003 & Yallouz, AV*). Para efeitos de validação as amostras foram analisadas em paralelo pelos MSQ e o método quantitativo (MQ) regularmente utilizado no Laboratório de Especificação de Mercúrio, baseado na técnica de vapor frio acoplado à absorção atômica ou fluorescência atômica. Os resultados do MQ e MSQ vêm sendo comparados. O método inicialmente desenvolvido (*Pereira, DM 2003 & Yallouz, AV*), apresentou interferência em 1 das 13 amostras analisadas. Para supera-la, passou-se a utilizar solução de permanganato a 5% com aquecimento, até a fixação da cor. O procedimento ora utilizado consiste: no aquecimento a 95°C por 15 minutos de 110mL de amostra previamente acidificada com ácido nítrico a 10% v/v. Após resfriamento, a solução é transferida para o frasco de determinação. São adicionados 10mL de solução redutora (50% de cloreto estanho em ácido clorídrico 50%) e ligado o sistema de aeração. Simultaneamente à determinação nas amostras, são realizadas determinações de mercúrio em soluções aquosas com concentrações similares às esperadas na amostra de urina analisada (0, 5, 10, 25 e 50ng de Hg/mL). As intensidades das cores desenvolvidas são proporcionais à concentração na amostra original e os resultados são emitidos em faixas de concentração. Com o objetivo de normatizar os resultados, passamos a dosar o teor de creatinina nas amostras de urina (Teste colorimétrico da Bioclin para determinação de creatinina).

### **3.2.1.2 Adequação do MSQ para a determinação de mercúrio no ar**

Para a coleta das amostras de ar foram utilizadas duas bombas de amostragem SKC-224-PCXR8 ajustadas para o mesmo fluxo de sucção de 1,5L/min  $\pm$  5%. As coletas foram feitas em dois sistemas distintos de detecção, posicionando o tubo coletor a 10cm do ponto de trincamento e de abertura: solução coletora de permanganato (KMnO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (*Gary, DC-1994*) e o papel detetor recoberto com emulsão de iodeto cuproso utilizado no MSQ. Na tentativa de padronizar a coleta fixou-se inicialmente o tempo de amostragem. No entanto observou-se grande diferença no número de lâmpadas abertas por cada operador. Passou-se então a coletar o vapor liberado na abertura de 50 lâmpadas medindo-se o tempo. Para a avaliação da possibilidade de adequação do MSQ para a coleta direta no papel detetor optou-se pelas coletas simultâneas no mesmo ponto de amostragem utilizando os sistemas acima descritos. Durante as primeiras coletas foi observado a necessidade de impedir a passagem da poeira para os sistemas de detecção. Com este objetivo utilizou-se uma máscara de papel de filtro

para interceptar a passagem do mesmo. A quantificação do mercúrio na solução de permanganato foi realizada utilizando os MSQ e MQ e os resultados comparados. Para a quantificação do mercúrio no papel optou-se pela digestão ácida seguida da determinação pelo MQ na solução final de acordo com método descrito em Yallouz, 2000. Até o momento, os pontos de coleta de ar foram limitados a etapa de abertura das lâmpadas, mas estudos complementares á estão previstos.

### **3.2.1.3- Tubo de vidro**

Para avaliar se a etapa de confecção das peças também é um ponto crítico para a saúde do operador, foi estudada a presença de mercúrio residual no tubo de vidro. Para esta avaliação sub-amostras de um tubo de vidro lavado na recicladora foi dividido em 4 amostras de partes iguais, cada uma delas em outras partes menores. Os experimentos foram realizados com tubo de vidro macerado e não maceradas em gral de ágata. Os primeiros resultados demonstraram uma provável perda de mercúrio nas amostras submetidas à maceração. Para minimizar estas perdas utilizou-se diferentes reagentes visando fixar o mercúrio na solução: água, ácido nítrico PA e solução ácida de permanganato utilizada para amostragem de ar (todas geladas). A análise em duplicata foi feita submetendo todas as amostras à extração com água régia, aquecimento e posterior determinação pelo MSQ e os resultados comparados. Para avaliar o efeito do aquecimento do tubo para a confecção de peças, um tubo de vidro foi dividido em duas partes: sendo uma usada na confecção de uma peça e a outra submetida diretamente à análise. As amostras "in natura" confirmaram o teor de aproximadamente 300µg/g enquanto todas as amostras maceradas apresentaram teor menor que 100µg/g.

### **3.2.2 Caracterização das fontes de poluição ambiental**

Para este experimento foram utilizadas 50 lâmpadas lavadas com aproximadamente 10L de água corrente, recolhendo-se todo efluente em um recipiente limpo. O efluente é constituído da água de lavagem e de um resíduo sólido (poeira e eventualmente vidro). O resíduo sólido, a água de lavagem decantada e a sem decantação foram submetidas a análises pelo MSQ. Como alternativa de diminuir o desperdício de água, testes com recirculação da mesma estão sendo conduzidos pela equipe do Engenheiro

Eduardo Carvalho do CETEM. Amostras da água de lavagem in natura e acidificadas com ácido nítrico a 10% e aquecidas por 30 minutos foram submetidas à determinação pelo MSQ e os resultados comparados. Para a determinação de mercúrio no resíduo sólido pelo MSQ, utilizou-se água régia e aquecimento de acordo com procedimento desenvolvido para resíduos (Yallouz *et al*, 2004). Devido ao alto teor das amostras, massas menores do que recomendado foram sucessivamente usadas até ser possível a semiquantificação.

## 4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do processo produtivo da recicladora em estudo

O processo inicia-se pelo recebimento das lâmpadas. Na maioria das vezes elas são doadas, porém em algumas épocas há necessidade de serem compradas. O armazenamento das lâmpadas é feito de forma precária, por empilhamento num galpão. O processo produtivo pode ser dividido em 4 etapas: a abertura, a lavagem, a confecção das peças e a embalagem.

A Etapa de Abertura inicia-se com um leve aquecimento usando maçarico nas extremidades da lâmpada, (figura 1) seguido de um choque térmico (figura 2), onde se observa o trincamento (TR). Em seguida as lâmpadas são encaminhadas para a área de lavagem aonde as extremidades metálicas são retiradas (AB). Neste ponto ocorre a liberação de vapor sob forte pressão carreando parte da poeira que se espalha no ar, se deposita sobre o operador e à sua volta. A Etapa de Lavagem é realizada em 2 reservatórios contendo água inicialmente limpa. Em um deles, o resíduo de cada lâmpada é retirado com auxílio de uma esponja presa na ponta de um cabo de madeira. A finalização da lavagem é feita com a água do segundo reservatório e o efluente vem sendo descartado diretamente no esgoto urbano.



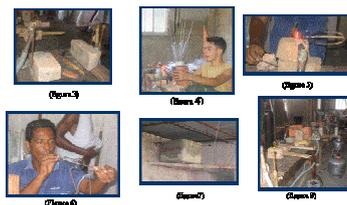
Figura 1



Figura 2

O tubo de vidro já lavado é encaminhado para a etapa da Confecção das Peças (figura 4), onde com o auxílio de um maçarico (figura 3), o tubo

começa a tomar forma de ampolas com duas pontas. Esta é a estrutura básica para a confecção das outras peças. Nesta recicladora atualmente são produzidas cerca 4500 peças semanais de 25 modelos diferentes, utilizando cerca de 550 lâmpadas. A infra-estrutura utilizada é precária, começando pelo sistema de gás, refrigeração, elétrica e hidráulica (figuras 7 e 8). São utilizados buíões de gás para os maçaricos e a refrigeração é feita com uma bomba de ar comprimido, que expulsa ar na direção do operador facilitando o resfriamento das lâmpadas e do próprio operador.



A ultima etapa é a Embalagem. Após o resfriamento, as peças são embaladas em folhas de jornal e acomodadas em caixas de papelão.

## 4.2 Identificação dos pontos críticos

### 4.2.1- Análise de urina

Na tabela 2 encontram-se os resultados da determinação do mercúrio pelo MQ na urina já normatizada para o teor de creatinina.

Tabela 2- Acompanhamento do teor de mercúrio na urina de trabalhadores expostos ao mercúrio,  $\mu\text{g}$  de Hg/ g de creatinina.

Voluntário	Outubro de 2003	Fevereiro de 2004	Mai de 2004
V01	16.18	52.61	85
V05	-	10.625	10.49
V09	6.06	13.33	27.25
V10	5.28	-	10.18
V11	7.99	-	29.17
V13	-	5.98	8.2
V14	-	11.016	24
V 15	-	15.88	14.6

Dos voluntários avaliados somente 8 participaram em mais de 1 campanha. Observa-se que 6 deles apresentam um aumento significativo na relação Hg/creatinina, sendo todos acima dos valores recomendados pela NR-7

(5µg/g). Dado a complexibilidade da situação, os voluntários foram encaminhados a buscar o acompanhamento médico no Ambulatório de Saúde Ambiental e Ocupacional e o Núcleo de Estudos de Saúde Coletiva (NESC). Os resultados mostram que os trabalhadores estão tendo um aumento contínuo do teor de mercúrio na urina com exceção dos V05 e V15. Em paralelo a esta avaliação foram feitas análises com o MSQ utilizando as mesmas amostras e os resultados vêm sendo comparados para futura validação do método MSQ para urina.

#### 4.2.2- Hg no ar

Os resultados obtidos na determinação de mercúrio utilizado a solução ácida de permanganato se encontram na Tabela 3.

Tabela 3- Comparação dos resultados obtidos na determinação de mercúrio no ar utilizando o MQ e com o limite recomendado pela NR-15

Amostra	Operador	MQ (ng/L)	NR-15 (µg/m³)
TR2	V01	33,06	40,0
TR3	V13	1584,9	40,0
TR4	V13	198,4	40,0
TR5	V11	122,22	40,0
TR6	V11	177,93	40,0
TR7	V11	208,84	40,0
TR8	V11	168,84	40,0
AB2	V13	20446,5	40,0
AB3	V13	694,15	40,0
AB4	V13	1231,73	40,0
AB5	V11	1876,6	40,0
AB6	V11	1764,0	40,0
AB7	V11	922,83	40,0
AB8	V11	2432,0	40,0

#### TR® trincamento da lâmpada e AB® abertura da lâmpada

De um modo geral, os resultados demonstraram que no momento do trincamento a liberação de mercúrio é bem menor do que no momento da abertura propriamente dita, independentemente do operador. Nos primeiros experimentos observou-se a deposição de grande quantidade de poeira no papel detector o que pode explicar a não uniformidade dos resultados (TR1/AB1 e TR2/AB2). A partir desta observação passou-se a utilizar a

máscara de papel visando minimizar este efeito. Nos experimentos seguintes observou-se uma maior uniformidade, confirmando a observação inicial da maior liberação de mercúrio no momento da abertura. O resultado referente ao momento TR2, muito mais baixo do que os outros, pode ser explicado pelo fato de que o operador V01 ter mais experiência e agilidade na execução dessa operação. Testes complementares para confirmar essa tendência poderão ser feitos com objetivo de padronizar essa operação já que o teor observado está dentro do recomendado pela NR-15.

#### **4.2.3- Tubo de vidro**

Todas as amostras maceradas apresentaram teor de mercúrio abaixo de 100ng/g enquanto as de vidro não macerado apresentaram concentração de mercúrio em torno de 300ng/g. Esta perda pode ter sido provocada pelo atrito, no momento da maceração. Testes complementares deverão ser realizados para avaliar a profundidade de penetração na rede cristalina do vidro. Quanto ao estudo realizado para avaliar o efeito do aquecimento na confecção das peças, observou-se que as sub-amostras originais apresentaram teor de mercúrio de aproximadamente 300ng/g enquanto as submetidas ao aquecimento apresentaram teor menor do que 100ng/g.

#### **4.2.4- Hg no efluente**

Para a determinação de mercúrio no resíduo sólido, foram realizados testes exploratórios com 1,0 e 0,5g. Em ambos os casos os resultados ultrapassaram o limite máximo de detecção do MSQ (20ppm). Em seguida 3 amostras de 1g foram submetidas a extração e as soluções obtidas avolumadas a 100mL. Alíquotas de 1000, 500, 300, 100 e 50 $\mu$ L foram analisadas. A semiquantificação foi possível para as três menores alíquotas e o teor calculado é cerca de 3mg/g de resíduo sólido. O teste exploratório realizado com alíquotas de 100mL da água de lavagem decantada e sem decantação demonstrou a necessidade de usar alíquotas menores devido aos altos teores apresentados. Os testes subseqüentes foram realizados utilizando alíquotas de 10mL. Os resultados continuaram a cima do limite máximo do MSQ (1,0 $\mu$ g/mL) Apesar de ainda não concluído podemos afirmar que o efluente contém alto teor de mercúrio (no mínimo de 100 vezes maior do que o permitido pelo CONAMA (Tabela 1).

## **5. CONCLUSÕES, TRABALHOS EM ANDAMENTO E FUTUROS**

Até o momento pode-se concluir que os pontos mais críticos do processo produtivo estão relacionados principalmente a etapa de abertura e o descarte dos efluentes. Quanto à qualidade do ar no ambiente de trabalho, estudos complementares estão sendo feitos para adequar o MSQ para a determinação direta no papel sem precisar da etapa de coleta na solução de permanganato. Apesar do estudo ainda estar em andamento pode-se também afirmar que o MSQ é uma alternativa de baixo custo eficiente para o acompanhamento do processo produtivo e no diagnóstico preliminar da intoxicação por exposição ao mercúrio.

As informações geradas neste estudo servirão de base para uma proposta da criação de uma recicladora modelo onde as alternativas de uma produção mais limpa serão adotadas e a participação de uma equipe multidisciplinar está prevista. Dentre as práticas a serem adotadas podemos citar: ♦ Abertura da abertura das lâmpadas em capela com exaustão adequada como as das casas compradoras de ouro. ♦ Otimizar o uso da água. ♦ Tratar o efluente antes do descarte. ♦ Otimização do fluxo de trabalho pela reengenharia do processo, visando maior produtividade incluindo desde o transporte até a distribuição dos produtos e destinação apropriada dos outros componentes da lâmpada. ♦ Acompanhamento da saúde dos trabalhadores.

## **BIBLIOGRAFIA**

- GARY, CD (1994). "Analytical chemistry". ed. Edson, New York, USA, p.738-740 e 812
- PEREIRA, D. & YALLOUZ, AV (2003). "Método de determinação semiquantitativa de mercúrio em peixe: difusão, controle de qualidade e estudo de nova aplicação". XI Jornada Interna Científica Jornada Interna Científica, CETEM// MCT, RJ.
- MACHADO, AM (1999). "Contaminação do lixo urbano pelo descarte de produtos que contém mercúrio", trabalho de pós-graduação, UPM, SP.
- YALLOUZ, AV, de CAMPOS RC & PACIORNIK S. 2000. A low-cost non instrumental method for semiquantitative determination of mercury in fish. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 366: 461-465.
- YALLOUZ, AV, CESAR, R, RODRIGUES FILHO, S., VILLAS BOAS, R., VEIGA, M., BEINHOF, C. (2004). *Development of Semi quantitative Method For Mercury Determination*. In press, to be presented at the 7th International Conference on "Mercury as a Global Pollutant", Ljubljana, Slovenia, June, 2004,.