

Juari Farias de Jesus

**GESTÃO DE PROCESSOS PARA REDUÇÃO DE
SURFACTANTES ANIÔNICOS DE EFLUENTE INDUSTRIAL:
ESTUDO DE CASO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação – Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental. Orientador: Prof. Maurício Luiz Sens, Dr.

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Jesus, Juari Farias de

Gestão de processos para redução de surfactantes
aniônicos de efluente industrial : Estudo de Caso / Juari
Farias de Jesus ; orientador, Maurício Luiz Senz ;
coorientadora, Renata Iza Mondardo. - Florianópolis, SC,
2016.

51 p.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade
Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Redução de surfactantes
aniônicos. 3. Efluente industrial. 4. Ações propostas. 5.
Indústria automotiva. I. Senz, Maurício Luiz. II. Mondardo,
Renata Iza. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Juari Farias de Jesus

**GESTÃO DE PROCESSOS PARA REDUÇÃO DE
SURFACTANTES ANIÔNICOS DE EFLUENTE INDUSTRIAL:
ESTUDO DE CASO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Ambiental” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 16 de junho de 2016.

Prof. Dr. Maurício Luiz Sens
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr. Joel Dias da Silva
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Guilherme Farias Cunha
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Rodrigo de Almeida Mohedano
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^z. Dr^a. Juliana Marques Schöntg,
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico e esta dissertação e o curso de mestrado a minha esposa Clícia Aguilár, aos meus filhos, Eduarda e Heitor Farais, que todos os dias me dão ânimo e força para superar os desafios e obstáculos da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre presente em minha vida, por dar-me força para alcançar meus sonhos e sabedoria para percorrer o melhor caminho.

Aos meus familiares e amigos que certamente tiveram grande influência na formação de meu caráter e personalidade.

A professora Dra. Renata Iza Mondardo, pelos ensinamentos e, principalmente, por toda dedicação e apoio transmitido na elaboração deste trabalho.

Agradeço à minha esposa, Clícia Aguilar, pela compreensão e incentivo para a conclusão deste trabalho. Certo de que sem o teu apoio, seria muito mais difícil chegar até aqui.

Agradeço aos meus filhos, Eduarda e Heitor que hoje são o combustível da minha vida. Amo-os de paixão e com toda intensidade.

Agradeço especialmente minha querida Mãe (Ana Maria) que, com muita sabedoria e fé, sempre esteve ao meu lado aconselhando e orando por mim. Obrigado Mãe. Te amo.

"Hoje o tempo voa nas asas de um avião, sobrevoa os campos da destruição, é um mensageiro das almas dos que virão ao mundo depois de nós." (Maltz, 2004)

RESUMO

Os surfactantes são moléculas que apresentam afinidades por elementos como óleos, graxas, gorduras e similares. Devido a estas características, grande parte dos produtos de limpeza (desengraxantes, detergentes, sabões, etc.) são produzidos a base de surfactantes. Dentre os tipos de surfactantes existentes, o de uso mais comum são os aniônicos. Na indústria objeto deste estudo, a concentração de surfactantes aniônicos na saída da ETE industrial, apresentou valores nos meses de maio, junho e julho de 2015 acima do padrão normativo estabelecido (2 mg/L) conforme Deliberação Normativa do COPAM / MG nº 01 de 05 de maio de 2008, contribuindo com a poluição dos corpos d'água, o que resultou na aplicação de um auto de infração durante fiscalização da Superintendência Regional de Regularização Ambiental. Para tratativa do problema em questão, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de apresentar ações para redução da concentração dos surfactantes aniônicos presente no efluente industrial, mantendo-o abaixo do padrão normativo estabelecido. Para tanto, foi realizado um mapeamento nos processos de limpeza e identificado os produtos químicos à base de surfactantes aniônicos utilizados na Indústria. De acordo com o mapeamento realizado, os produtos identificados como potenciais (Desengraxantes 804, 806 e 210) foram avaliados quanto ao local, volume de uso, destinação e concentração de surfactantes aniônicos em suas formulações por meio do Card Kit Detergentes/Las comercializado pela empresa Alfa Kit. Para cada um dos produtos identificados como principais fontes causadoras da alta concentração de surfactantes aniônicos, foram estabelecidas ações como: substituição de uso de desengraxante, instalação de filtro de areia, definição e implementação de fluxograma para gestão de compra e uso produtos químicos. Como resultados das ações implementadas, obteve-se uma redução na concentração dos surfactantes aniônicos na saída do efluente industrial de 7,57 mg/L (resultado do laudo de julho) para 0,43 mg/L (resultado do laudo setembro), atendendo a legislação e os objetivos aqui propostos. A efetividade das ações implantadas, norteadas como base na investigação e análise detalhada das causas, foram os fatores preponderantes para o sucesso na conclusão deste trabalho.

Palavras-chave: Surfactantes aniônicos. Efluente industrial. Análise e definições de ações.

ABSTRACT

The Surfactants are molecules that have affinity for elements such as oils, greases, fats and the similar. Due to these characteristics, most cleaning products (degreasers, detergents, soaps, etc.) are produced surfactants based. Among the types of surfactants existing, the most commonly used are anionic. In industry object of this study, the concentration of anionic surfactants in the output of industrial ETE presented in the months of May, June and July of 2015 were values above the established normative standard (2 mg / L) as Normative Deliberation of COPAM / MG N°. 01 of May 5, 2008, contributing to the pollution of water bodies, resulting in the application of a tax assessment for Supervision of the Regional Environmental Regularization. For problem of dealings in question, this document was developed with the aim of presenting actions to reduce the concentration of anionic surfactants present in industrial effluent, keeping it below the established normative standard. Therefore, we conducted a mapping in cleaning processes and identified the chemical based in anionic surfactants used in the industry. According to the realized mapping, the products identified as potential (Degreasers 804, 806 and 210) were evaluated for the site, volume used, allocation and concentration of anionic surfactants in their formulations by Card Kit Detergents/Las sold by company Alfa Kit. For each of these products identified as major sources that cause a high concentration of anionic surfactants, were established action as: replacement use of degreasing, sand filter installation, the definition and implementation flowchart for purchase management and use of chemicals. As a result of the actions implemented, we obtained a reduction in the concentration of anionic surfactants in the output of industrial effluent of 7,57 mg / L (result of the report of July) to 0,43 mg / L (result of the report in September), meeting legislation and objectives proposed here. The effectiveness of the actions implemented, guided based on research and detailed analysis of the causes, and was the main factors for successful completion of this work.

Keywords: Anionic surfactants. Industrial effluent. Analysis and actions settings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação Esquemática dos Surfactantes	20
Figura 2: Exemplos de Agentes Surfactantes/Tensoativos.....	21
Figura 3: Estrutura de um Agente Surfactante Catiônico.....	24
Figura 4: Estrutura de um Agente Surfactante Aniônico	25
Figura 5: Estrutura de um Agente Surfactante Não-Iônico	26
Figura 6: Estrutura de um Agente Surfactante Anfótero.....	27
Figura 7: Estrutura Química do Sabão	27
Figura 8: Esquema de um Processo de Produção de Sabão	28
Figura 9: Rio Contaminado com Surfactantes.....	31
Figura 10: Representação Esquemática de um Surfactante.....	32
Figura 11: Natureza dos Grupos Hidrofílico e Lipofílico	32
Figura 12: Planta da Indústria Objeto de Estudo.....	34
Figura 13: Fluxograma do Processo da ETE Industrial.....	35
Figura 14: Ilustração do Card Kit Detergentes/Las	37
Figura 15: Desengraxante 804 - Agentes Constituintes	42
Figura 16: Desengraxante 210 - Agentes Constituintes	42
Figura 17: Desengraxante 806 - Agentes Constituintes	42
Figura 18: Teste Realizado no Desengraxante 804	45
Figura 19: Composição do Desengraxante 804SS	46
Figura 20: Teste Realizado no Desengraxante 806	46
Figura 21: Teste Realizado no Desengraxante 210	47
Figura 22: Fluxo do Processo da ETE com Filtro de Areia.....	48
Figura 23: Fluxograma de Gestão de Produtos Químicos	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Mapeamento das Possíveis Fontes de Surfactantes Aniônicos	41
Tabela 2: Laudo de Análise do Efluente Industrial em Julho.....	44
Tabela 3: Laudo de Análise do Efluente Industrial em Setembro	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS – Aquilbenzeno Sulfonatos
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CERH/MG – Conselho Estadual De Recursos Hídricos Do Estado De Minas Gerais
COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental
ETE – Estação de Tratamento de Efluente
FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos
KOH – Fórmula química do hidróxido de potássio
NaOH – Forma química do hidróxido de sódio / soda cáustica
NBR – Norma Brasileira
pH – Representação da escala na qual uma solução química neutra é igual a sete, os valores menores que sete indicam uma solução ácida e os maiores que sete indicam uma solução básica
SSTMA – Saúde, Segurança do Trabalho e Meio Ambiente
SUPRAM – Superintendência Regional de Regularização Ambiental
TP Benzeno – Tetrâmero de Propileno com Benzeno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.1.1.1 Objetivos Específicos	16
1.2 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DO TRABALHO	17
2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 CONTEXTO DA PESQUISA.....	19
2.1.1 Conceituação dos Surfactantes	19
2.2 CLASSIFICAÇÕES DOS TENSOATIVOS	23
2.2.1 Surfactantes Catiônicos	23
2.2.2 Surfactantes Aniônicos	24
2.2.3 Surfactantes Não-Iônicos	25
2.2.4 Surfactantes Anfóteros	26
2.3 PRODUTOS NA INDÚSTRIA A BASE SURFACTANTES	27
2.3.1 Sabões	27
2.3.2 Desengraxantes	28
2.3.2.1 Mecanismos de Limpeza dos Desengraxantes	30
2.4 EFEITOS NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE	30
2.5 ESTRUTURAS DOS SURFACTANTES	31
2.6 EFLUENTES COM SURFACTANTES ANIÔNICOS	33
3 METODOLOGIA	34
3.1 INDÚSTRIA OBJETO DE ESTUDO	34
3.1.1 Tratamento do Efluente Industrial	35
3.2 MÉTODO DE COLETA DE DADOS	36
3.2.1 Identificação das Fontes de Surfactantes Aniônicos	36
3.2.2 Análise da Concentração de Surfactantes Aniônicos	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 PROCESSO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE	38
4.2 INVESTIGAÇÃO E ANÁLISE DAS CAUSAS	40
4.2.1 Mapeamento das Possíveis Fontes Contaminantes	40
4.2.2 Análise da Concentração de Surfactantes Aniônicos	43
4.2.3 Surfactantes Aniônicos Fora Padrão Normalizado	43
4.3 TESTES COM CARD KIT DETERGENTES/LAS	44
4.3.1 Teste no Desengraxante 804 e Ações Estabelecidas	44
4.3.1.1 Ações Propostas Para Redução dos Surfactantes Aniônicos	45
4.3.2 Resultado do Teste no Desengraxante 806	46
4.3.2.1 Ações Propostas Para Redução dos Surfactantes Aniônicos	47
4.3.3 Teste no Desengraxante 210 e Ações Estabelecidas	47
4.3.3.1 Ações Propostas Para Redução dos Surfactantes Aniônicos	47

4.4 AÇÕES ADICIONAIS PARA CONTROLE.....	49
4.5 CONSOLIDAÇÃO DOS RESULTADOS	51
5 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

No início do século XX, com o grande avanço tecnológico nos setores industriais, às mudanças geográficas e políticas ocorridas no mundo, veio junto, à preocupação e a importância das ações voltadas ao meio ambiente e a saúde das pessoas. Com o processo industrial mais intenso tornou-se necessário, cada vez mais, o uso de produtos químicos, principalmente a base natural, nos diversos processos de produção, além das atividades de lubrificação, limpeza e higienização e etc. Uma vez que não há processo industrial de transformação de matéria prima que deixe de gerar impactos sobre o meio ambiente, todo este avanço passou a ter necessidade de ser controlado em função de todos os seus aspectos ambientais (MEYERS, 1988).

A preocupação com os impactos ambientais gerados pela ação do homem sobre o meio ambiente passou a ter maior relevância a partir do momento em que a queda da qualidade de vida, ocasionada pela rápida degradação ambiental, começou a ser melhor percebida por todos, principalmente nos grandes centros urbanos. A partir deste momento, houve uma grande preocupação das autoridades políticas e grupos organizados que fomentaram a criação grandes movimentos ambientalistas em nível mundial, criação de entidades não governamentais sem fins lucrativos e de agências governamentais voltadas especificamente para as questões ambientais dos países, além da realização de conferências, em nível internacional, para a discussão dos problemas ambientais (PORTER, 1994).

Com a expansão das indústrias no mundo e a conseqüente geração de efluentes industriais e sanitários com alto potencial de contaminação do solo e da água, tornou-se mais que obrigatório à necessidade de avaliar de forma analítica e minuciosa todos os efeitos do descarte destes efluentes sobre o meio ambiente (DANTAS, 2003).

Devido as diferentes composições físicas, químicas e biológicas, as variações de volumes gerados em relação ao tempo de duração do processo produtivo, a potencialidade de toxicidade e os diversos pontos de geração na mesma unidade de processamento, recomendam que os efluentes sejam caracterizados, quantificados e tratados adequadamente, antes da disposição final no meio ambiente.

De acordo com a Norma Brasileira — NBR 9800/1987, efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico.

Por muito tempo no Brasil, não existiu a preocupação de caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de avaliar seus impactos no meio ambiente. No entanto, com a promulgação da Lei Federal nº 6.938 de 1981 que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiental, fizeram com que as grandes indústrias passassem a melhor gerir seus aspectos e impactos ambientais, desenvolvendo meios e atividades para quantificar a vazão e determinar a composição de seus efluentes gerados, para a definição do melhor tratamento a ser empregado.

As características físicas, químicas e biológicas dos efluentes são variáveis com o tipo de indústria, com o período de operação, com a matéria-prima e insumos utilizados, com a reutilização ou não da água e etc. O efluente pode ser solúvel ou com sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada. Entre as determinações mais comuns para caracterizar a massa líquida estão às determinações físicas (temperatura, cor, turbidez, sólidos e etc.), as químicas (pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica, metais e etc.) e as biológicas (bactérias, protozoários, vírus e etc. (BENDOTTI, 2009).

Conforme Resolução do CONAMA Nº 357 de 2005 que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos d'água superficiais, o conhecimento da vazão e da composição do efluente industrial é imprescindível para a determinação das cargas de poluição, o que é fundamental para definir o tipo de tratamento, avaliar o enquadramento na legislação ambiental e estimar a capacidade de autodepuração do corpo receptor, conforme previsto na norma técnica NBR 9800 (1987). Desse modo, é preciso quantificar e caracterizar os efluentes, para evitar danos ambientais, demandas legais e prejuízos para a imagem da indústria junto ao governo e a sociedade.

Uns dos principais vilões da contaminação da água e do solo e sempre muito presentes nos efluentes industriais, são os produtos desenvolvidos a base de surfactantes aniônicos derivados do petróleo ou a base natural, a exemplos dos sabões, detergentes, desengraxantes, xampus, e etc.

Conforme PORTER (1994), os surfactantes incluem os sabões, os detergentes, os desengraxantes, os emulsificadores, os agentes umectantes e os agentes penetrantes em forma de espumas, emulsões, suspensões, micro-emulsões ou propiciando a umectação, formação de filmes líquidos e detergência de superfícies.

Os surfactantes podem ser desenvolvidos a base natural ou por meio do petróleo, matéria prima não renovável, que pode ou não ser biodegradável. Porém, conforme determinado por lei no Brasil, todos os detergentes comercializados devem conter tensoativo biodegradável, desde 1982, de acordo com as exigências da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA.

Os surfactantes têm a capacidade de alterar as propriedades de uma camada superficial que separa duas fases em contato. Estão relacionadas com a estrutura dos tensoativos que possuem na mesma molécula uma parte polar, solúvel em água (hidrofílica) e uma parte apolar, ou seja, não solúvel em água (JONSSON, 1997).

Devido a extensa aplicação dos surfactantes, diariamente são liberadas no ambiente, principalmente nos corpos d'água, consideráveis quantidades, causando sérios problemas de poluição. Esses surfactantes são os principais causadores da espuma nos rios, afetam as propriedades físico-químicas e biológicas da água e do solo, e podem permanecer no meio ambiente durante longo período (CROSS, 1977).

Na indústria, instrumento deste estudo de caso, a grande preocupação está voltada à alta concentração de surfactantes aniônicos identificado na saída do efluente industrial que, durante o tratamento físico-químico (agitação com ar, uso de policloreto de alumínio, cal hidratada e polímero aniônico) não está sendo removido na quantidade suficiente para mantê-lo abaixo valor máximo permitido (2 mg/L) conforme Deliberação Normativa Conjunta do COPAM nº 01, de 05 de maio de 2008, do estado de Minas Gerais.

Tal constatação se deu através de uma fiscalização realizada pela Superintendência Regional de Regularização Ambiental – SURAM, ocorrida no mês de agosto de 2015, que ao avaliar os três últimos laudos laboratoriais (maio, junho e julho) de análises dos parâmetros do efluente industrial, constatou-se que a concentração de surfactantes aniônicos contida no referido efluente após o tratamento e lançamento na rede coletora de esgoto do município de Sete Lagoas, MG, encontrava-se acima do valor máximo determinado pela legislação ambiental.

Em função da constatação e frente à necessidade de tratativa do problema identificado, o estudo de caso em questão tem como propósito a demonstração dos meios e das ações empregadas na tratativa da problemática relacionada à alta concentração de surfactantes aniônicos existentes na saída do efluente industrial.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Apresentar ações para redução da concentração de lançamento dos surfactantes aniônicos presente no efluente industrial, mantendo-o abaixo padrão estabelecido na Deliberação Normativa Conjunta do COPAM nº 01 de maio de 2008.

1.1.1.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos propostos neste trabalho são:

- 1) Caracterização da ETE Industrial e entendimento do processo de tratamento do efluente industrial.
- 2) Mapear os processos e identificar os produtos químicos que contenham surfactantes aniônicos e que são mais frequentemente utilizados na Indústria elegida para o estudo de caso.
- 3) Analisar a concentração de surfactantes aniônicos em cada um dos produtos identificados/mapeados.
- 4) Propor ações para redução da concentração de surfactantes aniônicos no efluente final da Indústria, de modo a atender o parâmetro definidos na legislação em vigor.
- 5) Propor medidas de gestão dos processos que garantam a manutenção da eficácia das ações implementadas.

1.2 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DO TRABALHO

As grandes indústrias como sendo as maiores causadoras da poluição ambiental em função do descarte de grandes volumes de resíduos e efluentes, são mais frequentemente fiscalizadas pelos órgãos ambientais, aos quais incumbem a responsabilidade e obrigação de aplicação das penalidades e/ou ações administrativas previstas na lei, a exemplo, no estado de Minas Gerais, o Decreto nº 44.844 de junho de 2008 que dispõe sobre os procedimentos administrativos de fiscalização e aplicação das penalidades. Tais penalidades e ações administrativas visam forçar as empresas a tomarem medidas preventivas e mitigadoras necessárias para reduzir e/ou eliminar a poluição ambiental em detrimento dos diversos processos produtivos.

Efluentes industriais sem tratamento adequado lançados em rios lagos e etc. geram diversos riscos em função dos nutrientes dissolvidos que podem causar uma deficiência grave de oxigênio e aumento da condição anaeróbica. No mesmo contexto, os poluentes químicos presentes nos efluentes descartados de forma inadequada, podem provocar efeitos tóxicos em animais e plantas aquáticas, podendo acumular em seus organismos. Na ocorrência de déficit de oxigênio em locais em que há vida aquática, provavelmente haverá a morte de peixes e outras formas de vidas (JONSSON, 1997).

Outro efluente que afeta esses modos de vida são os que contêm alta concentração de surfactantes aniônicos, substância química presente nos produtos de limpeza doméstica e industrial. Este tipo de efluente, quando lançados em rios, lagos ou córregos sem o devido tratamento pode acarretar no aumento da temperatura da água, diminuindo a concentração de oxigênio e impactando os organismos do meio (MACHADO, 1992).

A poluição causada pelo despejo de efluentes não tratados ou tratados de forma inadequada, vem sendo encarada com mais seriedade em todo o mundo. Todo o líquido resultante dos processos de transformação de matéria prima em produto, lavagem de peças, pátios e pisos das fábricas resultam na geração do denominado efluente industrial, o qual precisa ser tratado e destinado corretamente atendendo os parâmetros legais estabelecidos por cada estado/município.

Tratar e destinar corretamente os efluentes industriais é fundamental, pois, além de preservar os recursos naturais do meio ambiente, garante às empresas uma blindagem quanto a prováveis passivos ambientais que podem resultar em significativas perdas econômicas com impactos também na competitividade de mercado.

As estações de tratamento de efluentes são de crucial importância para as indústrias, para a manutenção e preservação ambiental. Os métodos de controle utilizados, as tecnologias e as operações empregadas precisam ser perfeitamente adequados, para que a carga poluidora e o volume de efluentes sejam os menores possíveis e, que atendam no mínimo os padrões estabelecidos na legislação ambiental (NITSCHKE e PASTORE 2002).

Na Indústria, objeto deste estudo de caso, foi constatado durante fiscalização ambiental e análise dos laudos laboratoriais dos meses de maio, junho e julho de 2015, que o elemento surfactantes aniônicos presente no efluente industrial e lançado na rede pública coletora do município de Sete Lagoas – MG, encontrava-se com a concentração acima 2 mg/L, contrariando o parâmetro legal estabelecido pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01 de 05 de maio de 2008 em seu artigo 29, parágrafo 4º, letra d, inciso IX descrito abaixo:

“IX – Substâncias tensoativas que reagem com azul dimetileno: até 2,0 mg/L de LAS, exceto para sistemas públicos de tratamento de esgotos sanitários”.

Em função da frequência e recorrência de lançamento do efluente industrial com o parâmetro fora do estabelecido pela legislação, tal desvio resultou na aplicação de um auto de infração, além da obrigatoriedade da organização desenvolver e implementar ações emergenciais para correção da irregularidade evidenciada.

Assim, frente à necessidade de regularizar a situação evidenciada, bem como, evitar a possibilidade de reincidência do fato e penalidades para a Indústria, justifica-se a necessidade deste trabalho no sentido de analisar, investigar e estabelecer ações eficazes que possam eliminar e/ou controlar as causas que tem provocado à alta concentração de surfactantes aniônicos no efluente industrial.

2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTEXTO DA PESQUISA

Em outros tempos, os efluentes gerados pelas indústrias eram lançados diretamente nos rios, onde a depuração acontecia de forma simples e natural, pois a água era abundante e rica em oxigênio e diluía os esgotos que até então eram considerados pouco. Os micro-organismos aquáticos terminavam este processo, fazendo a degradação oxidativa dos resíduos dissolvidos, retirando pouco oxigênio da água. Dessa forma, o equilíbrio da vida na água era mantido. Porém, com o crescimento desordenado da população e, posteriormente, das atividades industriais, houve um significativo aumento do volume de efluentes e esgotos gerados, o que levou os governos, a coletividade e as indústrias a pensarem em soluções de tratamento das águas poluídas, para evitar a mortandade de peixes, mau cheiro, propagação de doenças e epidemias, entre outros problemas (MARCONI, 2006).

2.1.1 Conceituação dos Surfactantes

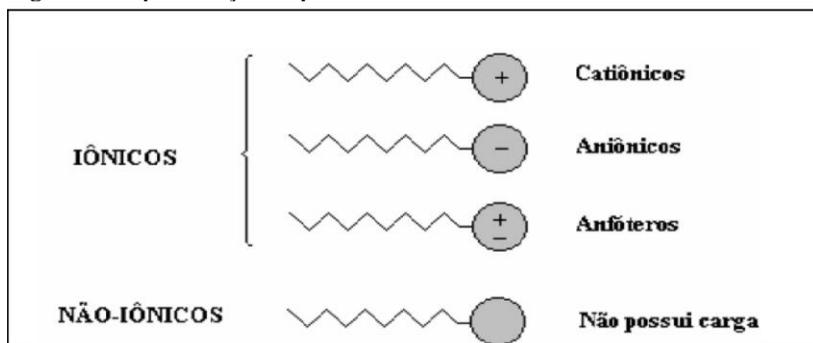
Surfactante é uma palavra derivada da contração da expressão “surface active agent”, termo que significa, literalmente, agente de atividade superficial. Outro termo em português que designa o mesmo tipo de substância é tensoativo. Os surfactantes (ou tensoativos) são compostos caracterizados pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Dentre os tipos de surfactantes encontrados, temos os catiônicos, aniônicos, não iônicos e os anfóteros (ATWOOD, 1985).

Os surfactantes aniônicos são substâncias anfifílicas, ou seja, possuem em sua estrutura molecular grupos com características opostas. Em todas as moléculas tensoativas há um agrupamento polar que possui afinidade por água (e, também por outros compostos polares), denominado grupo hidrofílico e, na mesma molécula, há também o chamado grupo hidrofóbico, que por sua natureza apolar, não possui afinidade por água, mas possui por substâncias oleosas (ou, de uma maneira geral, substâncias apolares), sendo chamado muitas vezes de grupamento lipofílico. Todos os agentes surfactantes são constituídos de moléculas que exibem duas porções estruturais distintas que manifestam tendências opostas de solubilidade (ATWOOD, 1985).

Os desengraxantes, detergentes, sabões, xampus e similares são misturas que tem como principal composto químico os surfactantes, estes acrescidos de aditivos, agentes sequestrantes, anticorrosivos, alvejantes óticos e etc., que promovem melhores condições à ação dos surfactantes (HUNTER, 1992).

Considerando a capacidade que os surfactantes têm como agente de superfície para promover a modificação da tensão superficial da água aumentando sua capacidade de espalhamento sobre a superfície, podemos ver na Figura 1 (estrutura molecular de cada tipos de surfactantes) que a atividade de modificar as propriedades de uma camada superficial que separa duas fases em contato, está relacionada com a estrutura dos surfactantes que, possuem na mesma molécula uma parte polar, solúvel em água e uma parte não polar, insolúvel em água (CROSS, 1977).

Figura 1: Representação Esquemática dos Surfactantes



Fonte: CROSS (1977).

Na superfície do líquido, a parte hidrofílica da substância tensoativa adere às moléculas da água, quebrando suas atrações intramoleculares, reduzindo desta forma, a tensão superficial. Nesta fase, a estrutura esférica da gota de água entra em colapso, expandindo a área de contato com a superfície. Como resultado, ocorre um emudecimento mais efetivo. Além de resolver o problema de tensão superficial, os surfactantes exercem a função mais explorada que é de deslocar as partículas de sujeira durante os processos de limpeza (PROSSER, 2001).

Na Figura 2 seguem alguns exemplos de agentes surfactantes ou tensoativos amplamente utilizados no setor industrial e no consumo doméstico:

Figura 2: Exemplos de Agentes Surfactantes/Tensoativos

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FORMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^-\text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_4^-$
NÃO IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
ANFÓTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Fonte: (NITSCHKE e PASTORE 2002).

Em função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfactantes tendem a se distribuir nas interfaces entre fases fluidas com diferentes graus de polaridade (óleo/água e água/óleo). A formação de um filme molecular, de forma ordenada nas interfaces, reduz as tensões interfaciais e superficiais, sendo responsável pelas propriedades únicas dos surfactantes. Estas propriedades fazem os surfactantes serem adequadas para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante e molhante, solubilização e dispersão de fases. A maior utilização destes produtos se concentra na indústria de produtos de limpeza (sabões e detergentes), na indústria de petróleo, indústria de cosméticos e produtos de higiene (NITSCHKE e PASTORE 2002).

Há estudos relatando que os primeiros surfactantes sintéticos foram desenvolvidos na Alemanha durante a primeira guerra mundial, momento em que se buscavam suprir a falta de matérias-primas naturais (óleos e gorduras animais e vegetais) (ROSEN, 1978).

O primeiro tensoativo sintético produzido na Alemanha em 1916, a partir do naftaleno, álcool isopropílico e ácido sulfúrico, apesar de reduzir a tensão superficial da água, sua ação como agente de limpeza foi bastante insatisfatória (MEYERS, 1988).

No final da década de vinte e início da década de trinta, a sulfatação de álcoois de cadeias longas se tornou comum e os produtos resultantes eram vendidos na forma salina. Ainda no começo dos anos

trinta foram desenvolvidos nos Estados Unidos os alquilaryl sulfonatos de cadeias longas. Ambos os álcoois sulfatados e os alquilbenzeno sulfonatos eram usados como agentes de limpeza, mas causaram pequeno impacto no mercado de detergentes. Com o final da Segunda Guerra os alquilaryl sulfonatos superaram quase que completamente os álcoois sulfatados como agentes de limpeza geral, mas os álcoois sulfatados despontavam como preferidos nas formulações de xampus e outros produtos de higiene pessoal (BRISSET 1994).

Os progressos na área de tensoativos àquela época acompanharam os desenvolvimentos na indústria química como um todo, impulsionando o surgimento de novos processos e matérias-primas e levando ao desenvolvimento de uma grande variedade de novos compostos tensoativos e processos de fabricação (DANTAS, 2003).

Em uma ou outra região, o fator limitante era quase sempre a disponibilidade de matérias-primas, mas fatores como facilidade de processamento, logística de produção e distribuição e prazo de validade eram também fatores restritivos. Em relação a este conjunto de fatores, a classe de alquilbenzeno sulfonatos foi ganhando maior importância no mercado. Após a Segunda Guerra Mundial o tetrâmero de propileno com benzeno (TP-benzeno) tornou-se um material amplamente disponível e, portanto viável, como matéria-prima para a fabricação de tensoativos. Assim, os TP-benzeno sulfonatos (também referidos como alquilbenzeno sulfonatos, ABS) deslocaram rapidamente todos os outros materiais detergentes e durante o período de 1950 a 1965 constituíram-se de mais da metade de todos os detergentes usados no mundo (JOHN WILEY & SONS, 1989).

Devido às características dos produtos de limpeza produzidos a base de surfactantes, que com o passar o tempo, foi aumentando ainda mais sua capacidade de detergência/limpeza, estes também passaram a ser empregados na indústria automotiva para limpeza dos veículos produzidos, das máquinas e peças com óleos e graxas, bem como nas limpezas dos pisos e de ferramentais.

A indústria, objeto deste estudo de caso, também do setor automotivo, busca-se analisar e apresentar soluções para redução da concentração de surfactantes aniônicos em sua estação de tratamento de efluente industrial, atendendo aos valores estabelecidos pela legislação do estado de Minas Gerais.

2.2 CLASSIFICAÇÕES DOS TENSOATIVOS

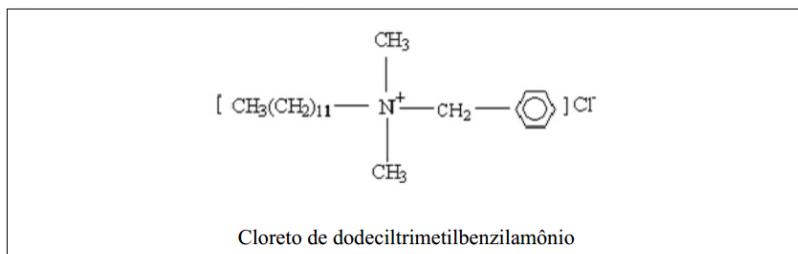
Como já visto, os agentes tensoativos tem grupos hidrofílicos numa extremidade da molécula e de grupos hidrofóbicos na outra extremidade. Na grande maioria dos casos, a parte hidrofóbica é uma cadeia de hidrocarboneto com 8 a 18 átomos de carbono linear ou ligeiramente ramificados. Em outros casos é possível que um anel benzênico substitua alguns átomos da cadeia (RITTNER, 1995).

O grupo hidrofílico funcional pode variar amplamente, podendo ser aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfotéricos (dipolares). Os surfactantes mais comuns são os aniônicos que apresentam sulfato na estrutura, como o lauril sulfato de sódio e lauril sulfato de amônio. O lauril sulfato de sódio é, provavelmente, o agente surfactante mais utilizado em todo o ramo industrial e de cosméticos. É relativamente uma matéria-prima barata, produz bastante espuma e é um agente de limpeza de grande eficácia (PASTORE 2002).

Os surfactantes podem ser encontrados em produtos de limpeza como detergentes, desengraxantes, sabões e em diversos cosméticos, como sais de banho, sabonetes, cremes para tratamento de acne, produtos esfoliantes, máscaras para cílios, tinturas de cabelo, sabonetes líquidos, condicionadores, produtos para limpeza facial, removedores de maquiagem, xampus de adultos e de crianças e em pastas de dente (DALVIN, 2011).

2.2.1 Surfactantes Catiônicos

Os surfactantes ou, tensoativos catiônicos são caracterizados por possuírem um grupo hidrofílico da molécula carregada positivamente (cátion) ligado à cadeia graxa hidrofóbica. Possui menor aplicação em cosméticos, devido algumas características indesejáveis, como incompatibilidade com surfactantes aniônicos, irritabilidade à pele e aos olhos e baixo poder de detergência. O principal uso desse tipo de surfactante é na fabricação de amaciantes, anticorrosivos, germicidas e emulsificantes específicos (Figura 3). Os tipos mais empregados são os sais quaternários de amônio (CROSS, 1977).

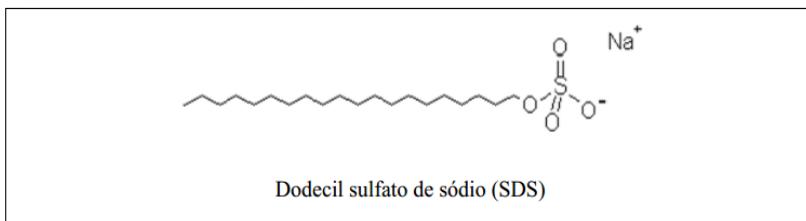
Figura 3: Estrutura de um Agente Surfactante Catiônico

Fonte: CROSS (1977).

Os surfactantes catiônicos constituem uma classe representada por poucos agentes tensoativos. Hoje somente há disponibilidade, no mercado brasileiro, de surfactantes catiônicos baseados no nitrogênio quaternário. Os surfactantes catiônicos apresentam as mais altas toxicidades aquáticas quando comparados com as outras classes de tensoativos. As características físico-químicas dos surfactantes catiônicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH) e são os tensoativos que apresentam mais alta capacidade de aderirem às superfícies sólidas (DALTIM, 2011).

2.2.2 Surfactantes Aniônicos

Constituem a maior classe de surfactantes e a mais utilizada pela indústria em geral, pois nessa classe se encontram os surfactantes principais dos sabões, sabonetes, xampus, desengraxantes e detergentes. Geralmente não são compatíveis com surfactantes catiônicos em virtude da neutralização de cargas e normalmente são sensíveis à água dura que apresentam alto teor de sais de cálcio e magnésio que podem neutralizar e precipitar o tensoativo conforme representação na Figura 4. As características físico-químicas dos surfactantes aniônicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH) (CUNHA E LOBATO 2000).

Figura 4: Estrutura de um Agente Surfactante Aniônico

Fonte: CUNHA E LOBATO (2000).

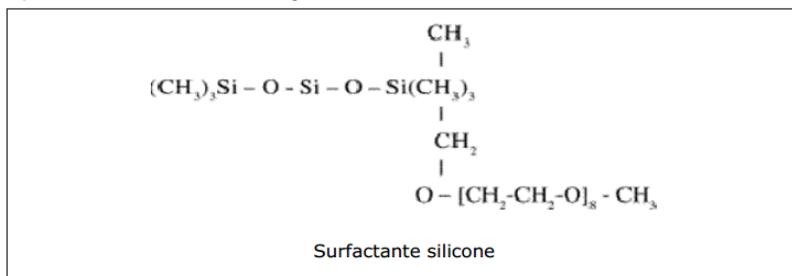
A inserção de uma pequena cadeia de óxido de eteno (1 a 3 mols) entre o grupo apolar e o grupo aniônico aumenta a tolerância à água dura ou à presença de eletrólitos e aumenta também o poder espumante e o tempo de residência da espuma. Os tensoativos sulfatados são pouco estáveis em meio ácido, pois pode haver reversão da reação de sulfatação, mas já há outros tipos de surfactantes aniônicos estáveis às variações de pH, contanto que não sejam extremas.

Devido ao volume utilizado mundialmente, é a categoria mais importante dos tensoativos, sendo o alquilbenzeno de sódio e o dodecilbenzeno sulfonado de sódio ou cálcio os normalmente empregados nos detergentes e desengraxantes. O sabão comum também tem caráter aniônico (CUNHA E LOBATO 2000).

2.2.3 Surfactantes Não-Iônicos

Os surfactantes não-iônicos constituem a segunda classe de agentes tensoativos mais utilizada no mercado. Os surfactantes não-iônicos são caracterizados por possuírem grupos hidrofílicos sem cargas ligados à cadeia graxa. Possuem como características a compatibilidade com a maioria das matérias-primas utilizadas em cosméticos, baixa irritabilidade à pele e aos olhos, um alto poder de redução da tensão superficial e interfacial e baixos poderes de detergência e espuma (AMIGO, 1998).

São normalmente compatíveis com todas as outras classes de surfactantes. Em geral são produzidos através da condensação de óxidos de etileno com álcoois, fenóis, ácidos e aminas. Suas propriedades variam de acordo com a natureza do produto básico e com a quantidade de óxidos de etileno condensados, entretanto são geralmente pouco espumantes (CROSS, 1977).

Figura 5: Estrutura de um Agente Surfactante Não-Iônico

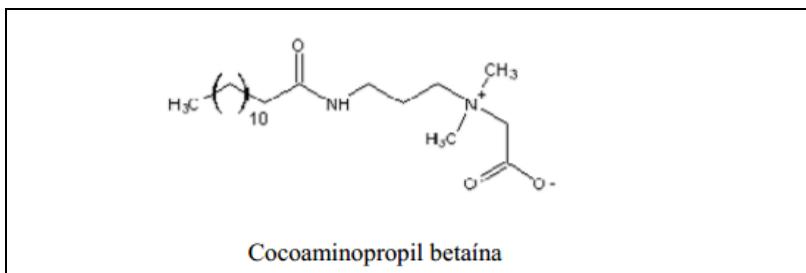
Fonte: AMIGO (1998).

Comercialmente, os agentes tensoativos não-iônicos mais usados são os alquil etoxilados e os alquil fenólicos etoxilados. São mais empregados na formulação de detergentes em pó e líquidos, na maioria das vezes em conjunto com os aniônicos. É importante destacar que a ação detergente da mistura de dois tensoativos (aniônicos e não-iônicos) são superiores à soma das ações tensoativas individuais (sinergismo). Este fato é aproveitado para que, através de combinações adequadas, características desejáveis como, detergência e/ou espuma sejam alcançadas. Esta classe de tensoativos não fornece íons em solução aquosa e a sua solubilidade em água se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água (NITSCHKE e PASTORE 2002).

2.2.4 Surfactantes Anfóteros

Constituem a classe de tensoativos menos utilizada no mercado por causa do alto custo. São normalmente compatíveis com todas as outras classes de surfactantes já destacadas. Por terem as duas cargas, negativa e positiva na mesma molécula, apresentam propriedades de organização com as moléculas de surfactantes aniônicos e catiônicos que modificam suas propriedades, permitindo a redução, por exemplo, de sua irritabilidade ocular (DALTIM, 2011).

Figura 6: Estrutura de um Agente Surfactante Anfótero



Fonte: DALTIM (2011).

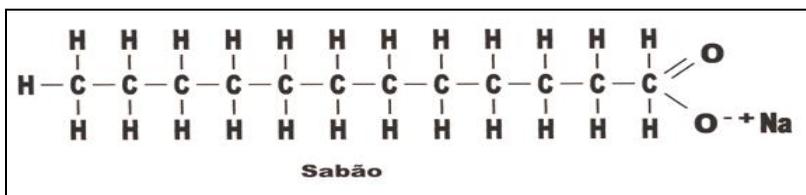
2.3 PRODUTOS NA INDÚSTRIA A BASE SURFACTANTES

2.3.1 Sabões

Como vimos, há vários tipos de substâncias tensoativas, uma delas é o sabão obtido através de um processo chamado saponificação. Este processo consiste na hidrólise básica de lipídeos (óleos vegetais ou gorduras), mediante a adição de uma base forte (NaOH ou KOH), a exemplo a soda cáustica.

Durante séculos em todo o mundo, o homem empregou em seus processos de limpeza e lavagem os sabões (Figura 7), sabendo que o mesmo era capaz de limpar roupas e outras superfícies, removendo as gorduras e impurezas biológicas. As substâncias constituintes do sabão, na sua generalidade, eram obtidas a partir de tratamento de óleos ou gorduras, inclusive sebo de animais com hidróxidos de metais alcalinos (CROSS, 1977).

Figura 7: Estrutura Química do Sabão



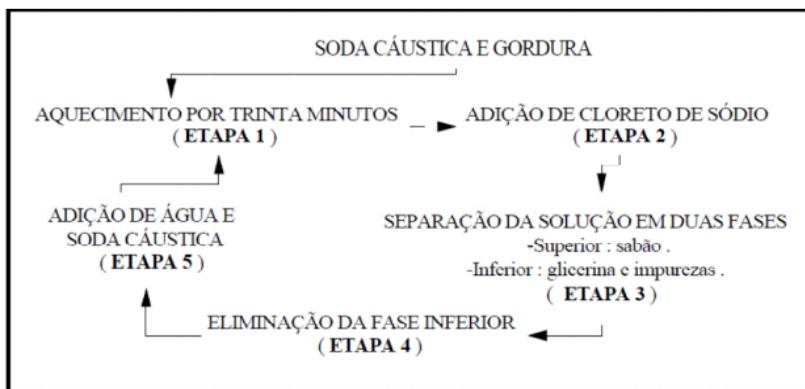
Fonte: CROSS (1977).

Uma das desvantagens dos sabões, enquanto agentes de limpeza, é que formam sais insolúveis com cátions divalentes, comumente presente em águas duras. A precipitação do sabão com estes íons

dificulta o processo de formação de espuma e compromete o processo de limpeza.

Outro modo de fabricação de sabão é o provindo do petróleo, matéria prima não renovável e que pode ou não ser biodegradável. Porém, por lei no Brasil, todos os detergentes comercializados devem conter surfactante biodegradável, desde 1982, de acordo com as exigências da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Para melhor entendimento, na Figura 8 podemos ver ilustrado um esquema simplificado de um processo de produção de sabão à base vegetal.

Figura 8: Esquema de um Processo de Produção de Sabão



Fonte: Sociedade Brasileira de Química

2.3.2 Desengraxantes

Outra substância tensoativa muito utilizado nos setores industriais para limpeza de pisos, maquinários e ferramentais são os desengraxantes. Independente do processo de tratamento superficial aplicado, o estágio de desengraxante possui caráter decisivo na qualidade final do bem de consumo produzido.

Define-se desengraxe como o processo basicamente de limpeza da superfície metálica. Sendo que a limpeza consiste na eliminação de sujidades, na maioria das vezes orgânicas, tais como óleos, graxas, ceras, resto de pastas que são contaminantes e etc. Podem surgir na superfície metálica sujidades inorgânicas, como cavacos ou mesmo sais, nesse caso especial atenção é dada no método de aplicação, formulação

e filtração da solução, pois na maior parte dos casos trata-se de partículas insolúveis no meio (REIS, 1999).

Para o bom desengraxe ou, a limpeza mais profunda com a eliminação de todo e qualquer contaminante que não faça parte da superfície da peça, é geralmente realizada pela limpeza do tipo eletroquímica. Esse tipo de desengraxamento é comumente aplicado em processo de deposição metálica como, por exemplo, a zincagem.

Processos de tratamento de superfície exigem um desengraxe excepcional, pois a qualidade final refletida na peça está diretamente ligada à qualidade da limpeza. Por este motivo, o estágio de desengraxe torna-se uma etapa mandatória para os processos de conversão de camada e também adquire papel essencial no sucesso do processo de limpeza (WAIT, 1984).

Aproximadamente a trinta anos eram usados soda e sabão para este fim. Atualmente fórmulas mais elaboradas contendo sais alcalinos e tensoativos são utilizados para processos de alto desempenho. O uso de desengraxantes alcalino é amplamente utilizado pela indústria principalmente devido seu ótimo desempenho com materiais ferrosos. Os produtos de desengraxe alcalino podem ser formulados com álcalis diversos como silicatos, carbonatos e hidróxidos.

A ação dos desengraxantes alcalinos depende do valor de seu pH, de sua composição química de álcali ativo, de hidroxila livre e de sua capacidade umectante e emulsionante. Se o metal for bem desengraxado, ao ser lavado, deve aparecer um filme contínuo e uniforme de água sobre a superfície metálica. Porém o desengraxante alcalino não tem a função única de remover óleo e gorduras. Algumas fórmulas são balanceadas para que o meio se torne agressivo e tenha ação na remoção de resíduos de fosfatos (REIS, 1999).

Em sistemas de desengraxe alcalino, geralmente o aumento da concentração do banho funciona proporcionalmente maior poder de limpeza. Existem alguns fatores físicos que influenciam na limpeza, tais como: temperatura, tempo e agitação e estes fatores são de extrema importância e influenciam em sistemas de desengraxe alcalinos. O aumento de temperatura também proporciona melhora na limpeza, pois com maior temperatura o óleo se tornará menos viscoso e com menos poder de fixação (BENDOTTI, 2009).

2.3.2.1 Mecanismos de Limpeza dos Desengraxantes

O poder de detergência é sem dúvidas o aspecto mais importante no uso dos surfactantes. Por este motivo vasta literatura é encontrada referente aos mecanismos de limpeza.

Em todo o processo de limpeza, três elementos estarão presentes: (1°) o substrato a ser limpa, (2°) a sujidade a ser limpa e (3°) a solução utilizada para limpeza. Nessa última variável devemos sempre as dividi-las em duas características principais, seu desempenho em uma solução recém-preparada e comparada ao desempenho em solução saturada. Devido à infinidade de variáveis dos substratos e sujidades não é possível determinar apenas um modelo simples de detergência (WAIT, 1984).

2.4 EFEITOS NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE

Conforme citado anteriormente, os surfactantes são os principais constituintes de formulações de produtos de limpeza e higiene pessoal. Devido a estas extensas aplicações, diariamente são liberadas no meio ambiente consideráveis quantidades de surfactantes, causando sérios impactos de poluição, principalmente nos corpos d'água.

Os surfactantes são os principais causadores da espuma nos rios, afetam as propriedades físico-químicas e biológicas dos solos, e podem permanecer no meio ambiente durante um longo período. Fato atribuído principalmente em função do descarte indiscriminado de tensoativos, em especial os aniônicos, nos mananciais das cidades e mesmo no mar acompanhando os esgotos domésticos e industriais sem tratamento (FLORENCE, 1985).

Conforme CSERHÁTI (2002), a bioatividade e impactos ambientais dos surfactantes aniônicos podem se ligar a macromoléculas como amido, proteínas e peptídeos, modificando sua estrutura e podendo causar mudanças em suas propriedades biológicas, vindo a afetar na toxidez destes produtos ao homem, provocando principalmente irritações nos olhos e na pele. Além disso, estes compostos em determinadas concentrações podem inibir a respiração dos microorganismos, a ação de enzimas e nitrificação e a mineralização, impossibilitando a completa biodegradação dos efluentes.

A Figura 9 mostra os impactos ambientais causados em um rio em função dos despejos de efluentes, provavelmente não tratados, e com alta concentração de surfactantes.

Figura 9: Rio Contaminado com Surfactantes



Fonte: site www.ecycle.com.br, (2015).

A alta concentração de surfactantes em corpos d'água pode comprometer seriamente a sobrevivência de formas de vidas aquáticas e/ou alterar a forma de vidas em rios, lagos, córregos e etc.

Na saúde humana, os tensoativos, dependendo da concentração, podem desencadear reações alérgicas nos olhos e na pele, sendo que quanto maior a concentração do surfactante, maior será a chance de desenvolvimento de reações alérgicas. Rumores sobre a possibilidade de estes compostos serem carcinogênicos ainda não podem ser confirmados, devido à falta de comprovações científicas.

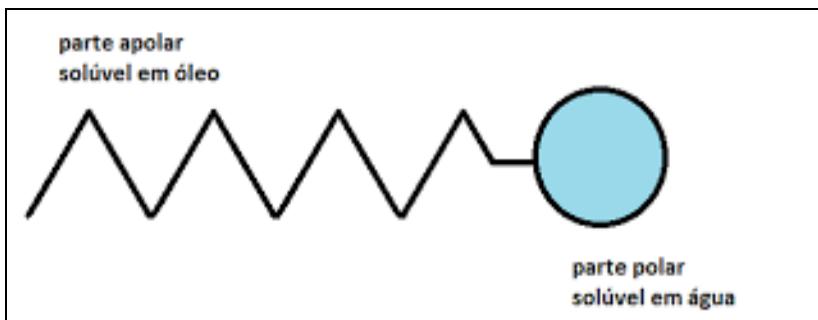
Segundo estudos, o lauril sulfato de sódio, também conhecido com agente surfactante aniônico, é capaz de modificar o funcionamento de proteínas e passar pelas membranas enzimáticas, provocando efeitos tóxicos em animais e também em seres humanos (CSERHÁTI, 2002).

2.5 ESTRUTURAS DOS SURFACTANTES

Surfactantes são substâncias naturais ou sintéticas que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (HUNTER, 1992).

A Figura 10 mostra a representação esquemática da estrutura molecular de um agente tensoativo.

Figura 10: Representação Esquemática de um Surfactante

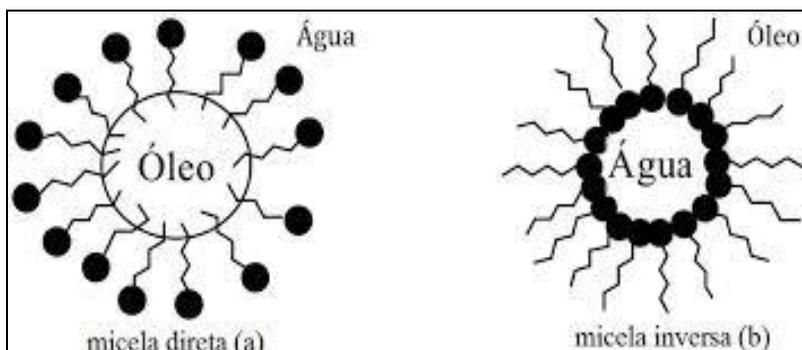


Fonte: SCHRAMM (2000).

Devido às suas estruturas e propriedades, as substâncias tensoativas em presença de água e óleo, adsorvem-se nas interfaces orientando-se de maneira que o grupo polar fique voltado para a fase aquosa e o grupo apolar para a fase oleosa, formando um filme molecular ordenado nas interfaces, que reduz as tensões interfacial e superficial (HUNTER, 1992).

A estabilidade deste filme depende da natureza dos grupos hidrofílico e lipofílico do surfactante (Figura 11).

Figura 11: Natureza dos Grupos Hidrofílico e Lipofílico



Fonte: HUNTER, (1992).

O grupo lipofílico de surfactantes responsáveis pela solubilidade em óleo é geralmente formado por cadeias hidrocarbônicas lineares ou ramificadas, contendo ou não, grupos aromáticos (HUNTER, 1992).

O grupo hidrofílico, determinante da solubilidade do tensoativo em água, é altamente polar, podendo ser iônico ou não-iônico. A grande

afinidade desta parte da molécula pela água permite solubilizar o grupo lipofílico, normalmente insolúvel em água (ATWOOD e FLORENCE, 1998).

Em decorrência dos aspectos físico-químicos, os surfactantes ou tensoativos, representam uma classe de compostos de uso amplamente versátil, sendo utilizados em muitos processos tecnológicos, em diferentes funções, tais como: emulsificante, agente de suspensão, dispersão de fases, lubrificante, agente farmacêutico, cosméticos, plástico, inibidores de corrosão, indústria petroquímica, extração de metais, coletores de flotação, dentre outras aplicabilidades (DANTAS et al., 2003, 2002a, 2002b, 2001; NITSCHKE e PASTORE 2002; LUO et al., 1998; LACHOURI et al., 2001, 1995; BRISSET, 1994).

2.6 EFLUENTES COM SURFACTANTES ANIÔNICOS

Considerando que os surfactantes aniônicos é apenas um parâmetro a ser tratado dentre os diversos outros elementos existentes num determinado efluente, seja doméstico, industrial ou sanitário, é extremamente importante e necessário que se conheça a composição do efluente, as propriedades físico, química e biológica, bem como, o método e tipo de tratamento empregado na estação de tratamento para a qual o efluente é conduzido.

Somente após o completo entendimento de todo o processo empregado na geração e tratamento do efluente em análise, será possível estudar e desenvolver a melhor técnica a ser adotada para a remoção dos agentes surfactantes aniônicos, sem que haja impactos negativos sobre os demais parâmetros existentes no efluente.

Se o processo em análise permitir, uma ação de grande eficácia que pode ser adotada de prontidão é o mapeamento e retirada de uso de todos os produtos químicos que possuem em sua composição/formulação química qualquer concentração de surfactantes aniônicos.

3 METODOLOGIA

O objetivo deste capítulo é apresentar de modo ordenado os principais métodos e materiais utilizados para investigação e análise do caso afim de viabilizar a proposição de medidas de controles para redução da alta concentração de surfactantes aniônicos, existente no efluente industrial da Indústria objeto deste estudo de caso.

3.1 INDÚSTRIA OBJETO DE ESTUDO

O estudo foi desenvolvido numa indústria que atua no setor de produção de peças e componentes automotivos, instalada no município de Sete Lagoas no estado de Minas Gerais desde a década de 70, tendo como principais clientes as montadoras de automóveis instaladas no Brasil.

Atualmente opera em 03 turnos de trabalho com aproximadamente 500 empregados contratados diretos e 50 indiretos. A indústria possui uma área de aproximadamente 100.000 m², sendo 75.000m² de área construída.

Figura 12: Planta da Indústria Objeto de Estudo



Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

A empresa investe continuamente na gestão ambiental, na segurança, saúde e qualidade de vida de seus colaboradores, bem como em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias, qualidade e capacitação da engenharia para executar projetos cada vez mais sustentáveis e inovadores.

3.1.1 Tratamento do Efluente Industrial

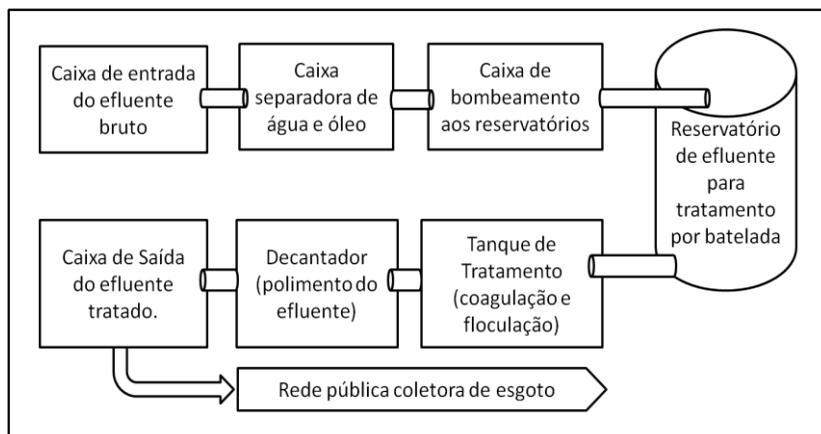
A Estação de Tratamento do Efluente Industrial é o principal objeto de estudo deste trabalho. Nesta estação onde um tratamento físico-químico é realizado, o efluente é oriundo dos locais onde há lavagens de peças e componentes de máquinas e equipamentos, carregadas de óleos e graxas, bem como do processo de limpeza dos pisos de todas as instalações. O gerado é conduzido para uma estação específica para o tratamento deste efluente, por meio das instalações hidráulicas apropriadas, para ser submetido ao tratamento físico-químico que é realizado por bateladas de até 5m³ de efluente.

Todo o processo de tratamento do efluente industrial é realizado por um profissional capacitado (Operador da ETE) que fica responsável por empregar todos os métodos e processos já definidos desde a chegada do efluente até a realização do tratamento propriamente dito.

Por se tratar de um sistema de tratamento por bateladas, o referido efluente é mantido acondicionado em um reservatório circular vertical, construído em fibra vidro com capacidade para 20m³, de modo a atender toda a demanda de efluente gerado nos processos de limpeza de todos os turnos de trabalho (1º, 2º e 3º turno), por até três dias úteis.

Na Figura 13 encontra-se ilustrado o fluxograma do processo de tratamento do efluente industrial para melhor entendimento de todo o processo na estação objeto de estudo:

Figura 13: Fluxograma do Processo da ETE Industrial



Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

3.2 MÉTODO DE COLETA DE DADOS

O estudo consistiu preliminarmente na coleta de dados referentes aos processos e locais de aplicação dos produtos de limpeza utilizados na Indústria, focando nos produtos que contêm em sua composição química agentes surfactantes aniônicos. Ainda na fase de levantamento de informações, foram realizadas consultadas de dados nas Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQs, a fim de identificar os principais compostos químicos de cada um dos produtos identificados, bem como a destinação destes após aplicação.

3.2.1 Identificação das Fontes de Surfactantes Aniônicos

A técnica empregada de identificação consistiu no mapeamento dos principais produtos de limpeza utilizados na Indústria e, considerados principais fontes de alta concentração de surfactantes aniônicos conforme estudos sobre a matéria em questão, consistiu na verificação in loco de processos e meios de aplicação/uso dos produtos de limpeza, procedendo as devidas anotações quanto as identificações dos produtos, setores em que são utilizados, volume mensal consumido, modo de aplicação e destinação do efluente gerado para tratamento.

3.2.2 Análise da Concentração de Surfactantes Aniônicos

O método utilizado para verificação da real concentração de surfactantes aniônicos existente na composição química em cada um dos produtos de limpeza (desengraxantes, sabonete líquido, óleo de corte, óleo lubrificante) mapeados, se deu através da utilização do Card Kit Detergentes/Las (Azul de Metileno) comercializado pela empresa ALFAKIT.

Através do uso Card Kit Detergentes/Las é possível verificar a concentração de surfactantes aniônicos em qualquer efluente líquido através da mistura ordenada de reagentes químicos que, ao final do teste apresentará uma cor azul a ser comparada numa Tabela Colorimétrica (tonalidade numerada de 0 a 5) em que a tonalidade apresentada corresponderá à concentração de surfactantes existente no produto ou efluente.

Os reagentes químicos utilizados no Card Kit Detergentes/LAS têm a função de associar os surfactantes aniônicos com o cátion

intensamente colorido do azul de metileno, formando um complexo extraível em solvente orgânico. O corante não associado tem uma solubilidade em solvente orgânico extremamente pequena, ocorrendo à formação de um íon complexo, entre o detergente e o corante azul de metileno, com tonalidade, proporcional à concentração de surfactantes aniônicos contidos na amostra, objeto de análise.

A título de ilustração, na figura 14 podemos visualizar um modelo similar ao Card Kit Detergentes/Las fornecido pela empresa ALFAKIT para análise da concentração de surfactantes aniônicos em águas os efluentes.

Figura 14: Ilustração do Card Kit Detergentes/Las



Fonte: Site da empresa ALFAKIT, 2015.

Itens contemplamos no Card Kit Detergentes/Las:

- 6) Maleta para acondicionamento dos reagentes e acessórios;
- 7) 1 seringa 5ml coleta da amostra;
- 8) 2 tubos de 20ml com tampa teflon rosqueável;
- 9) 2 tubos de ensaio de 10 ml;
- 10) 2 seringas de 5ml com ponteira longa;
- 11) 1 frasco de reagente 15ml;
- 12) 1 frasco de reagente 500ml;
- 13) 1 solução extratora de 500ml (2 vidros de 250ml cada);
- 14) Manual de Análise para Fotocolorímetro e Espectrofotômetro em português plastificado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões de todas as etapas e ações adotadas em atendimentos aos objetivos propostos neste estudo, em especial o resultados dos testes realizados em cada um dos desengraxantes utilizados na Indústria, assim como as ações estabelecidas para redução da concentração dos surfactantes aniônicos constada no efluente industrial, visando mantê-lo abaixo do valor normatizado (2 mg/L), com o mínimo impacto possível sobre os processos de limpeza dos pisos, máquinas e equipamentos.

4.1 PROCESSO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE

O tratamento do efluente industrial se inicia através de sua passagem por uma caixa separadora de água e óleo que tem como principal função retirar do efluente todo o óleo em suspensão e sólidos sedimentáveis, como por exemplo, a areia varrida durante a passagem do efluente pelas canaletas. Na Indústria, a caixa separadora de água e óleo foi construída em alvenaria, impermeabilizada com uma borracha atóxica de alta resistência e tem capacidade de separação de 2,5m³/h com eficiência remoção óleo insolúvel em mais de 98%.

Após a passagem do efluente pelas caixas separadoras de água e óleo, o mesmo é bombeado para um reservatório com capacidade de 20m³ que o mantém armazenado para as etapas posteriores do tratamento. O efluente industrial contido no referido reservatório é despejado no tanque de tratamento construído em alvenaria, retangular (medidas metros: 1,6 x 2,0), revestido em borracha atóxica impermeabilizante, com capacidade para tratar até 5m³ por batelada, através do processo físico-químico abaixo discriminado.

A seguir encontra-se distrito de forma detalhada, todas as etapas do processo de tratamento físico-químico do efluente industrial, até que se obtenha o mesmo tratado e em condições adequadas para descarte:

- 1) O tratamento físico-químico é realizada com a adição de policloreto de alumínio na concentração de 20% diluído em água, para a coagulação do efluente que se mantém em agitação através

da aplicação de ar comprimido por cerca de 10 minutos. Devido à interferência do policloreto no pH do efluente que o torna ainda mais ácido, o mesmo é balanceado com a adição de Cal Hidratada também diluída em água na concentração de 10%, para mantê-lo com pH neutro na faixa entre 6 a 9 em atendimento ao padrão normativo estabelecido.

2) Após coagulação e equilíbrio do pH do efluente, é realizada a adição de polímero aniônico na concentração de 20% (diluído em água) para floculação (formação dos flocos com as cargas contaminantes) ainda mantendo em agitação por meio da aplicação do ar comprimido. A aplicação do polímero dá início processo de polimento do efluente através da atração e sedimentação das cargas positivas. Após o processo de formação dos flocos (5 minutos), ar comprimido é desligado.

3) Com a sedimentação de toda carga positiva (flocos formados), o efluente é conduzido para um processo adicional de polimento e clarificação, por meio de um decantador lamelar de filtração, fabricado em polipropileno estruturado com vazão para até 10m³/h. Passado pelo decantador, o efluente encontra-se tratado para o descarte na rede coletora do município.

Em função da sazonalidade das cargas de contaminantes, inclusive de surfactantes aniônicos que se concentra em cada batelada do efluente a ser tratado, a dosagem dos produtos químicos utilizados é monitorada por meio do pH de coagulação através de um medidor digital. Esse processo também requer a expertise (conhecimento) do operador da ETE que avalia visualmente as mudanças nas características físicas do efluente durante e após a adição dos produtos utilizados no tratamento.

O que se observa no efluente da indústria após o tratamento, é que o elemento surfactante aniônico não está sendo removido o suficiente para atendimento ao parâmetro estabelecido na Deliberação Normativa do COPAM N° 01, que determina o valor máximo de 2mg/L.

No estado de Minas Gerais, o descarte indevido do surfactante acima de 2mg/L representa uma infração passível de multa na esfera administrativa, ainda com possibilidade de abertura de processos nas esferas Cível e Criminal, envolvendo além da empresa, seus representantes legais e responsáveis técnicos pelo tratamento e destinação do efluente.

4.2 INVESTIGAÇÃO E ANÁLISE DAS CAUSAS

O processo de investigação e análise das causas da alta concentração de surfactantes aniônicos, envolve o exame sistemático de um evento com impacto ambiental indesejado devido o descarte do efluente industrial tratado com o parâmetro fora do padrão legal estabelecido.

A investigação foi dirigida à definição dos fatos e circunstâncias relacionadas ao evento, à determinação das causas, e ao desenvolvimento de ações corretivas e preventivas para eliminação e controle de reincidências.

4.2.1 Mapeamento das Possíveis Fontes Contaminantes

Na busca de uma solução eficaz para tratativa da problemática vivenciada pela Indústria, foi feito estudo para identificar todas as possíveis fontes lançadoras de surfactantes aniônicos na estação de tratamento de efluente industrial, através de um mapeamento dos principais produtos utilizados nos processos de limpeza de peças, máquinas, equipamentos, ferramentas de estampagem e pisos industriais.

Foi realizado levantamento das informações por meio da verificação in loco de todos os postos (lava jato, boxes de lavagens de máquinas, peças e fermentas) onde são realizadas as aplicações dos produtos de limpeza, bem como a visita ao almoxarifado de produtos químicos para a identificação de todos os produtos destinados à limpeza industrial e higiene pessoal. Também foram verificados os locais onde são descartados os efluentes gerados pelas máquinas industriais utilizadas para a limpeza dos pisos das instalações.

Juntamente com o levantamento das informações supracitadas, foi realizada uma análise preliminar em todas as Fichas de Informação de Segurança de Produtos Químicos – FISPQs dos produtos mapeados, sendo esta análise compilada na Tabela 1 para fundamentação e fonte de dados para os estudos seguintes.

Tabela 1: Mapeamento das Possíveis Fontes de Surfactantes Aniônicos

PRODUTOS	CONCENTRAÇÃO	LOCAL DE USO	MODO APLICAÇÃO	DESTINAÇÃO	VOLUME USO MENSAL
Óleo de Corte	0%	Ferramentaria	Torno automático com reuso do óleo	Não há descarte	10 litros
Óleo Lubrificante	0%	Manutenção	Lubrificação de máquinas	Reciclagem	200 litros
Sobonete Líquido	6%	Banheiros e Vestiário	Limpeza das mãos	ETE Sanitária	90 litros
Desengraxante 804	12%	Produção, Manutenção e Ferramentaria	Limpeza de peças, equipamentos e pisos	ETE Industrial	1000 litros
Desengraxante 210	2%	Produção	Processo de estanqueidade	ETE Industrial	400 litros
Desengraxante 806	1%	Ferramentaria e Manutenção	Com estopa e pincel	Não há descarte	50 litros

Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

Após análise crítica das informações apresentadas conforme tabela supracitada, verificamos que as principais e prováveis fontes lançadoras de surfactantes aniônicos na ETE Industrial, vêm do uso constante de desengraxantes nos processos de limpezas de pisos das áreas industriais e limpezas de peças diversas os quais são descartados no lava jato da indústria e conduzidos para a ETE Industrial.

Vale ressaltar que as análises e avaliações subsequentes para o Óleo de Corte e o Óleo Lubrificante, foram descartadas por não conterem em sua formulação qualquer concentração de surfactantes conforme Tabela 1 e dados confirmados junto ao responsável químico da empresa fornecedora. O mesmo se aplica para o Sabonete Líquido uma vez que, o efluente gerado por meio do uso do mesmo não é destinado a Estação de Tratamento do Efluente Industrial.

Nas Figuras 15, 16 e 17 respectivamente, encontra-se relacionado os desengraxantes utilizados na Indústria e identificados como prováveis fontes lançadoras de agentes surfactantes aniônicos na ETE Industrial.

Figura 15: Desengraxante 804 - Agentes Constituintes

	TIPO DE PRODUTO: Preparado		
	NATUREZA QUÍMICA: Fluido Alcalino De Mediana Toxicidade.		
	CONSTITUENTE / NOME GENÉRICO	CAS NUMBER	CONCENTRAÇÃO
	HIDRÓXIDO DE SÓDIO	1310-73-2	DE 1 A 5
	DODECILBENZENOSULFÔNICO	27176-87-0	DE 5 A 10
	SILICATO DE SÓDIO	6834-92-0	DE 1 A 5
	SEQUESTRANTE	7758-29-4	DE 1 A 5
	CARBONILDIAMINA	57-13-6	DE 1 A 5
	LAURIL ETER SULFATO DE SÓDIO	68610-22-0	DE 1 A 5
	PIGMENTO	NA	MENOR QUE 1
	SOLVENTE GLICÓLICO	111-76-2	DE 10 A 30
ÁGUA	7732-18-5	QSP	
ÁCIDO INORGÂNICO	7664-93-9	MENOR QUE 1	

Fonte: FISPQ do Produto, (2015).

Figura 16: Desengraxante 210 - Agentes Constituintes

	Tipo de produto		
	Mistura.		
	Natureza Química		
	Mistura aquosa de amino-álcoois		
	Ingredientes ou impurezas que contribuam para o perigo		
Nome Químico/Comum	N° CAS	Faixa de Concentração (%)	
Amina Terciária	102-71-6	<30	

Fonte: FISPQ do Produto, (2015).

Figura 17: Desengraxante 806 - Agentes Constituintes

	TIPO DE PRODUTO: Preparado		
	NATUREZA QUÍMICA: Hidrocarboneto De Baixa Toxicidade.		
	CONSTITUENTE / NOME GENÉRICO	CAS NUMBER	CONCENTRAÇÃO
	NONIL FENOL ETOXILADO 60 MOLES DE EO	27177011	DE 1 A 5
	VASELINA L-QUIDA	8009-03-8	MENOR QUE 1
	AMIDA DE PALMISTE	68603-42-9	DE 1 A 5
SOLVENTE ALIFÁTICO C9-C13	8002-05-9	DE 90 A 99	

Fonte: FISPQ do Produto, (2015).

4.2.2 Análise da Concentração de Surfactantes Aniônicos

Tendo em vista as poucas informações constantes nas FISPQs dos produtos mapeados, principalmente referentes às suas propriedades químicas, visando certificar da real existência e concentração de surfactantes aniônicos na formulação de cada desengraxante mapeado conforme supramencionado, foram realizadas análises em cada produto por meio da utilização do Card Kit Detergentes/Las (Azul de Metileno).

Para análise da concentração de surfactantes existente na composição química de cada um dos desengraxantes mapeados conforme Tabela 1, foram adotados os seguintes critérios para cada uma das avaliações: Em 200 ml de água desmineralizada foram diluídas duas gotas de cada um dos desengraxantes identificados. Utilizando o Card Kit Detergentes/Las, verificamos a existência e/ou concentração de surfactantes aniônicos em cada uma das amostras dos desengraxantes. De acordo com os critérios definidos para realização e leitura do resultado do teste, quanto mais clara a cor azul do líquido, objeto da análise, menor é a concentração ou inexistência de surfactantes aniônicos no produto analisado.

Antes da demonstração dos resultados das análises (testes) realizadas com cada um dos desengraxantes, é apresentado no capítulo seguinte descritivo detalhado para melhor entendimento da problemática vivenciada pela Indústria objeto deste estudo.

4.2.3 Surfactantes Aniônicos Fora Padrão Normalizado

Conforme apresentado na Tabela 2 adaptada do laudo laboratorial da análise realizada no efluente da industrial em julho de 2015, podemos observar com base nos resultados apresentados de entrada (143 mg/L) e saída (7,57 mg/L) que, embora tenha havido uma redução significativa na concentração dos surfactantes aniônicos após o tratamento físico-químico já discriminado no item 4.1, no resultado do laudo constata-se que o valor de parâmetro em questão encontra-se acima do valor máximo permitido pela legislação (2mg/L). Vale ressaltar que o resultado apresentado no referido laudo é bastante similar aos valores obtidos nos laudos realizados nos meses de Maio e Junho, os quais não foram disponibilizados pela Indústria para realização deste trabalho.

A recorrência do parâmetro de saída nos meses de maio, junho e julho fora do limite normaliza estabelecido pela legislação ambiental, demonstra que se trata de causas sistêmicas que também requer ações sistêmicas para correção.

Tabela 2: Laudo de Análise do Efluente Industrial em Julho

<i>Resultados Analíticos</i>					17/07/2015
Entrada: ETE Industrial					
Parâmetro	Unidade	VMP CP_1	Ref. Analítica	Limite de detecção	Resultado
Surfactantes Aniônicos	mg MBAS/L	2	5540 C	0,10	143
Saída: ETE Industrial					
Parâmetro	Unidade	VMP CP_1	Ref. Analítica	Limite de detecção	Resultado
Surfactantes Aniônicos	mg MBAS/L	2	5540 C	0,10	7,57

Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

Conforme análise crítica realizada sobre os resultados apresentados no laudo emitido pelo laboratório em julho de 2015, dentre todos os parâmetros estabelecidos nos parágrafos 4º e 5º do artigo 29 da Deliberação Normativa Nº 01 de 2008 da COPAM, apenas os surfactantes aniônicos não atendeu o padrão legal estabelecido. Ainda que o tratamento físico-químico empregado na ETE industrial consiga reduzir o parâmetro de entrada em mais de 90% (noventa por cento) em relação ao parâmetro de saída, o mesmo não tem se mostrado eficaz o suficiente para reduzir o parâmetro ao nível aceitável.

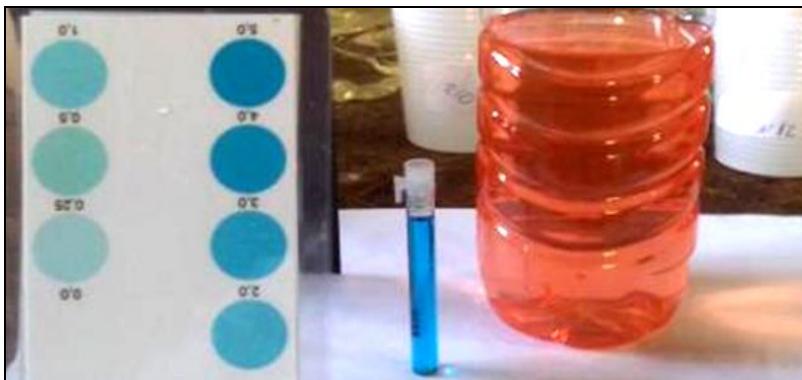
4.3 TESTES COM CARD KIT DETERGENTES/LAS

Como já mencionado, os testes realizados com o Card Kit Detergentes/Las (Azul de Metileno) atenderam os seguintes critérios: em 200 ml de água desmineralizada foram diluídas duas gotas de cada um dos desengraxantes mapeados, sendo o resultado comparado na tabela colorimétrica acompanhada com o referido Kit.

4.3.1 Teste no Desengraxante 804 e Ações Estabelecidas

O primeiro teste para verificação da concentração de surfactantes aniônicos foi realizado com a amostra do Desengraxante 804. Ilustrado na Figura 18, no frasco contendo o líquido azul, posicionado entre a tabela Colorimétrica e o produto analisado (Desengraxante 804), podemos verificar que a tonalidade da cor azul demonstrado supera a cor azul mais forte apresentada na Tabela Colorimétrica.

Figura 18: Teste Realizado no Desengraxante 804



Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

Com base no teste realizado, percebe-se que o Desengraxante 804 apresentou uma concentração superior a 5mg/L de surfactantes aniônicos tendo em vista o especificado na Tabela Colorimétrica.

4.3.1.1 Ações Propostas Para Redução dos Surfactantes Aniônicos

O resultado do teste nos evidenciou que o Desengraxante 804 apresenta alta concentração de tensoativos em sua formulação, e ainda, conforme mapeamento (Tabela 1) foi classificado como o desengraxante de maior consumo na Indústria e, certamente o principal causador da alta concentração de surfactantes aniônicos no efluente industrial. Devido à soma destes fatores, a primeira ação estabelecida em caráter de urgência foi à imediata **suspensão do uso** deste produto e pesquisa de mercado de outro desengraxante que pudesse ser utilizado para mesma finalidade e com eficácia de limpeza similar, porém sem tensoativos aniônicos em sua composição.

Em substituição ao Desengraxante 804, à mesma empresa fornecedora do referido desengraxante, juntamente com a Indústria, procedeu ao desenvolvimento do Desengraxante 804SS (Sem Surfactantes Aniônicos), composto a base de surfactantes **não iônicos** em sua composição e com ação de limpeza similar. Os dados apresentados na Figura 19 demonstra a composição, ingredientes e concentração dos elementos contidos no novo Desengraxante 804SS desenvolvido para indústria, conforme FISPQ do produto.

Figura 19: Composição do Desengraxante 804SS

Ingrediente	No. CAS	% por peso
Água	7732-18-5	80 - 100
Coadjuvante	Segredo Comercial	10 - 30
TENSOATIVO NÃO-IÔNICO	68439-46-3	10 - 30
SOLVENTE	Segredo Comercial	7 - 13
TRIFOSFATO DE PENTASSÓDIO	7758-29-4	1 - 5
FRAGRÂNCIA	138-86-3	0.1 - 1
CORANTE 2	3520-42-1	0.01 - 1
CORANTE 4	3844-45-9	0.01 - 1

Fonte: FISPQ do Produto, (2015).

4.3.2 Resultado do Teste no Desengraxante 806

No teste realizado do Desengraxante 806, conforme ilustrado na Figura 20, podemos perceber que a tonalidade da cor azul demonstrado no frasco ao lado da amostra do Desengraxante 806, é menos intensa do que a cor azul mais clara apresentada na Tabela Colorimétrica.

Figura 20: Teste Realizado no Desengraxante 806

Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

O Desengraxante 806 apresentou uma concentração de surfactantes menor que 0,25 mg/L.

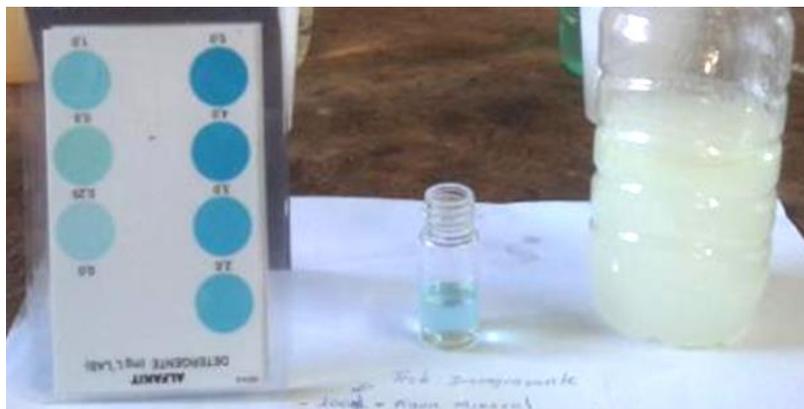
4.3.2.1 Ações Propostas Para Redução dos Surfactantes Aniônicos

Considerando o resultado do teste, o baixo volume de uso (ver Tabela 1) e modo de aplicação, verificamos e definimos como muito baixo o risco deste desengraxante impactar de forma significativa na carga de surfactantes aniônicos lançados na ETE industrial para o tratamento. Sendo assim, o uso deste desengraxante ficou mantido pela Indústria e passou a ser melhor controlado quanto o uso, aplicação e o descarte. A sistemática de controle adotada encontra-se descrita no item 5.4.

4.3.3 Teste no Desengraxante 210 e Ações Estabelecidas

Ilustrado na Figura 21, nota-se que a tonalidade da cor azul demonstrado no frasco ao lado da amostra do Desengraxante 210 é bastante clara, similar ao demonstrado para o Desengraxante 806.

Figura 21: Teste Realizado no Desengraxante 210



Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

No terceiro e último teste, o Desengraxante 210 apresentou baixa concentração de surfactantes aniônicos, aproximando-se de 0,25 mg/L.

4.3.3.1 Ações Propostas Para Redução dos Surfactantes Aniônicos

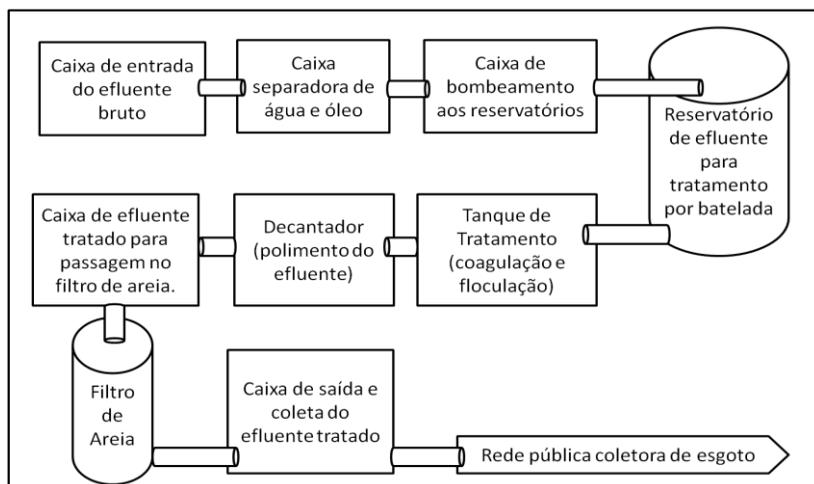
Com base no resultado do teste realizado com o Desengraxante 201, modo de uso e destinação do efluente gerado durante aplicação deste produto, verificou-se que, embora este desengraxante possua baixa

concentração de tensoativos em sua formulação e baixo risco de impactar de forma significativa na carga de tensoativos lançadas na ETE industrial, requer a implementação de ações adicionais que aumente a eficácia de tratabilidade da ETE Industrial de modo a garantir definitivamente o atendimento aos parâmetros legais estabelecidos. Vale ressaltar que, conforme mapeamento trata-se de um produto com o consumo relativamente alto na indústria.

O uso do Desengraxante 210 ficou mantido pela Indústria que se prontificou a instalar um filtro de areia pressurizado (com sistema de retrolavagem) depois da saída do efluente do decantador da ETE Industrial, para reter os sólidos sedimentáveis, suspensos e moléculas tensoativas a fim de aumentar a eficácia do processo e melhorar a tratabilidade de todos os parâmetros requeridos pela legislação.

A Figura 22 demonstra o fluxo do processo de tratabilidade do efluente na ETE Industrial após instalação do filtro de areia.

Figura 22: Fluxo do Processo da ETE com Filtro de Areia



Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

A fim de atender a demanda de tratamentos realizados na ETE industrial, o filtro de areia com fluxo descendente e sistema de retrolavagem adquirido pela indústria possui as seguintes especificações técnicas e de filtragem:

- ✓ Construído em aço inox com vazão nominal de 2 m³/h;

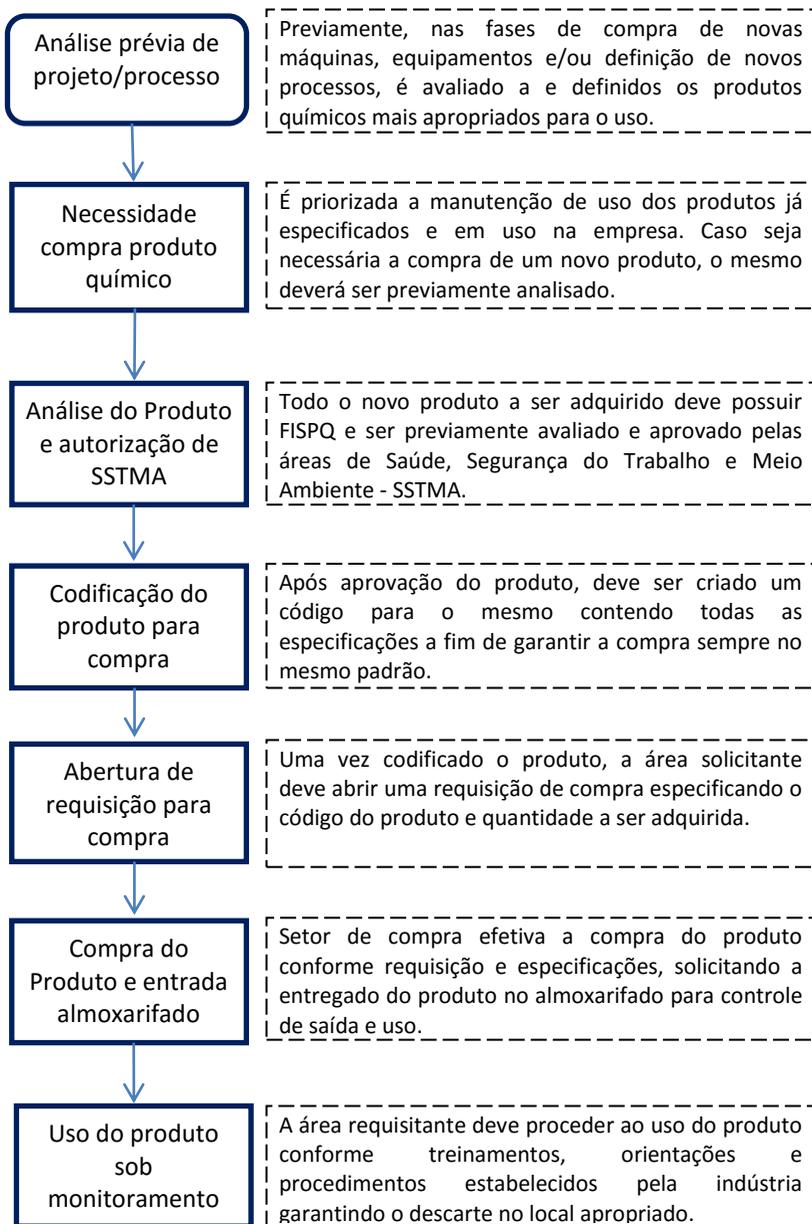
- ✓ Comando manual e de operação pressurizada;
- ✓ Pressão máxima de trabalho de 3,5 kgf/cm²;
- ✓ Diâmetro do corpo de 370 mm e espessura 1,27 mm;
- ✓ Altura cilíndrica de 1200 mm;
- ✓ Manômetro indicador de pressão em duas escalas;
- ✓ Comando nas funções de filtrar, retrolavar e drenar; e
- ✓ Camadas filtrantes de areia e antracito com Granulometria de 0,4 a 1,0 mm e altura da camada de 600 mm.

4.4 AÇÕES ADICIONAIS PARA CONTROLE

Paralelo as ações estabelecidas/propostas para cada um do Desengraxantes analisados (testados), a Indústria estabeleceu e implantou um procedimento para controlar a compra e entrada na empresa de qualquer produto químico, de modo a se prevenir contra o uso de produtos que possam comprometer a eficácia das ações estabelecidas e impactar negativamente na variação dos parâmetros avaliados no efluente. Ainda assim, também foram definidos como ações adicionais de controle, procedimentos internos para entrega, consumo e descarte controlado de qualquer produto químico utilizado.

Na Figura 23 o fluxograma implementado para controle da compra e uso de quaisquer produtos químicos empregados nos processos de limpeza da indústria e até mesmo nos processos de produção. Esta ação teve como foco garantir que não haja reincidência do problema analisado (alta concentração de surfactantes aniônicos), bem como a alteração de outros parâmetros também monitorados.

Figura 23: Fluxograma de Gestão de Produtos Químicos



Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

4.5 CONSOLIDAÇÃO DOS RESULTADOS

Após as fases de investigação, análise e adoção de todas as medidas mitigadoras definidas e implementadas no período entre agosto e setembro de 2015, a Indústria X, a fim de verificar a eficácia do conjunto de ações executadas, submeteu o seu efluente industrial à nova análise laboratorial conforme laudo apresentado na Tabela 04, onde se obteve resultados positivos constatando a efetividade do trabalho realizado e das ações implementadas.

Tabela 3: Laudo de Análise do Efluente Industrial em Setembro

<i>Resultados Analíticos</i>					20/09/2015
Entrada: ETE Industrial					
Parâmetro	Unidade	VMP CP_1	Ref. Analítica	Limite de detecção	Resultado
Surfactantes Aniônicos	mg MBAS/L	2	5540 C	0,10	0,56
Saída: ETE Industrial					
Parâmetro	Unidade	VMP CP_1	Ref. Analítica	Limite de detecção	Resultado
Surfactantes Aniônicos	mg MBAS/L	2	5540 C	0,10	0,43

Fonte: Adaptado pelo autor, (2015).

Superando todas as expectativas da Indústria, a concentração de surfactantes aniônicos do efluente bruto (carregado) coletado na entrada da Estação de Tratamento do efluente Industrial, apresentou o valor de 0,56 mg/L, ficando em 1,44mg/l abaixo do valor máximo (2 mg/L) determinado pelo Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM/CERH-MG em sua Deliberação Normativa nº 01 de 05 de maio de 2008 em seu artigo 29, §4º, letra d, inciso IX. A concentração de surfactante identificada saída da ETE Industrial ficou em 0,43 mg/L, 86% abaixo do valor máximo permitido. Em comparação a concentração de surfactantes aniônicos identificada na análise de saída do laudo do mês de julho (7,57 mg/L), verifica-se uma redução de 94% demonstrando a eficácia das ações implementadas. Vale ressaltar que o novo Desengraxante (804SS) e métodos de controles empregados na Indústria, não interferiu nos processos e atividades da empresa.

5 CONCLUSÃO

Devido ao baixo custo e eficácia de limpeza dos produtos produzidos a base de surfactantes aniônicos, estes acabam se tornando primeira opção de compra das grandes indústrias que os adquirem sem avaliar preliminarmente o impacto do uso destes em suas estações de tratamento de efluentes.

Com este trabalho percebe-se que o uso indiscriminado de produtos à base surfactantes aniônicos, estão entre uma das principais causas da alta concentração de tensoativos aniônicos nas estações de tratamentos de efluentes (industrial e sanitários), que conseqüentemente impactaram o solo e corpos d'água uma vez que descartados de forma imprópria ou, sem o devido tratamento.

Com a substituição do Desengraxante BQ 804 pelo Desengraxante BQ 804SS (sem surfactantes aniônicos), a instalação do filtro de areia após a passagem do efluente pelo decantador e implementação dos procedimentos para controle da compra, armazenagem, consumo e destinação de todos os produtos químicos utilizados na Indústria, teve-se como resultado a redução da concentração de surfactantes aniônicos na saída da ETE Industrial em mais de 83% em relação ao valor máximo determinado pela legislação. Ainda assim, verifica-se uma redução em mais de 94% da concentração de surfactantes aniônicos no efluente industrial se comparado a análise de saída do efluente do laudo de julho, saindo de 7,57 mg/L para 0,43 mg/L.

A efetividade das ações implementadas, norteadas como base num estudo aprofundado do tema, na investigação e análise detalhada das causas, foram os fatores preponderantes para conclusão deste trabalho com êxito, garantindo o atendimento aos objetivos propostos.

REFERÊNCIAS

AMIGO N. A. **Propriedades das normas de lançamento de esgoto.** Dissertação (Mestrado em Saúde Pública e Saneamento Ambiental) – FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ – ENSP / DSSA, Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-9800: critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário.** Rio de Janeiro, 1987. 6p

ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactants Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology.** Chapman and Hall, London. 1985.

BENDOTTI G.; ZAGONEL, G. F.; ADÃO, D. C.; VECHIATTO, W. W. D; SUCHEK, E. M.; COSTA, B. J. **Caracterização Físico-Química do Efluente Bruto Gerado na Produção de Biodiesel** - 6º Congresso Internacional de Bioenergia, 2009.

BRASIL. Lei nº 6938, de 31 de agosto de 1981. Institui a Política Nacional de Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**, 2 set. 1981.

BRISSET, F. **Synthese, etude physicochimique et applications biologiques de tensioactifs bolaformes à deux têtes sucre.** These de Doctorat, Université Paul Sabatier. Toulouse, França. 1994.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM, Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008; **Dispõe sobre a classificação corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.** Minas Gerais, 2008.

CROSS, J. **Anionic Surfactants Chemical Analysis.** Surfactant Science series. New York: Marcel Dekker, 1977.

CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. **Environment International**. n. 28, p.337 – 348, 2002.

CUNHA, C.P.; LOBATO, N.; DIAS, S. **Problemática dos tensoativos na indústria de produção de detergentes em Portugal**. Lisboa: Universidade Técnica de Lisboa, 2001.

DANTAS, T. N. C. Rheological properties of a new surfactantbased fracturing gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 225, p. 129-135, 2003.

DECIO DALTIM. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Blucher, São Paulo: 2011

HOLMBERG, K. **Organic reactions in microemulsions**. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8, p. 187- 196. 2003.

HUNTER, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science**. Oxford University Press, New York. 1992.

JONSSON, B.; LINDUAN, B.; HOLRUBERG, K.; KRONBERG, B. **Surfactantes and polymers in aqueous solution**. 1997.

LUO, H.; GUAN, Y. C.; HAN, K. N. **Corrosion inhibition of a mild steel by aniline and alkylamines in acidic solutions**. Corrosion, 54, p. 721-731. 1998.

MACHADO.P.A.L. **Direito ambiental brasileiro**. 4^a ed. São Paulo: Malheiros, 1992.

MARCONI, Marina de Andrade; LAKATOS, Eva Maria. **Técnicas de pesquisa: planejamento e execução de pesquisas, amostragens e técnicas de pesquisa, elaboração, análise e interpretação de dados**. São Paulo: Atlas, 2006.

MEYERS, D., **Surfactant Science and Technology**, 20th ed., VCH Publishers, Inc. New York (1988).

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. **Biossurfactantes: propriedades e aplicações**. Química Nova, 25, p. 772-776. 2002.

PORTER, N., NOBLE, I., COLLINS, M. **An Investigation of the physicochemical basic of foaming in fungal fermentations.** Biotechnology and Bioengineering. V. 44, n 7, p. 801-807. 1994.

PROSSER, A. J.; FRANCES, E. I. **Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air-water interface:** review and evaluation of equilibrium models. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 178, p. 1-40. 2001.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena.** Interscience Publication, New York. 1978.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants:** Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Cambridge University Press, Reino Unido. 2000.