



Gerenciamento ambiental de resíduos de monômeros no processo industrial de produção de borracha nitrílica (NBR): Um Estudo de Caso

Rodrigo Fabiano Barros dos Anjos

Rafael Ponciano Bittencourt

Projeto de Final de Curso

Orientadora:

Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc.

Julho de 2011

GERENCIAMENTO AMBIENTAL DE RESÍDUOS DE MONÔMEROS NO PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE BORRACHA NITRÍLICA (NBR): UM ESTUDO DE CASO

Rodrigo Fabiano Barros dos Anjos

Rafael Ponciano Bittencourt

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Eliana Mossé Alhadef, D. Sc.

Michelle Gonçalves Mothé, M. Sc.

Katia Monte Chiari Dantas, D. Sc.

Orientado por:

Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2011

Ficha Catalográfica

ANJOS, Rodrigo Fabiano Barros. BITTENCOURT, Rafael Ponciano.

GERENCIAMENTO AMBIENTAL DE RESÍDUOS DE MONÔMEROS NO PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE BORRACHA NITRÍLICA (NBR): UM ESTUDO DE CASO / ANJOS, Rodrigo Fabiano Barros. BITTENCOURT, Rafael Ponciano. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

VII, 72 p.

Projeto Final de Graduação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011. Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé.

1. Borracha nitrílica 2. Gestão de Resíduos Sólidos 3. Análise Térmica 4. Projeto Final (Graduação em Engenharia Química – UFRJ/EQ) 5. Cheila Gonçalves Mothé.

I. Título

“Se as cidades forem destruídas e os campos conservados, as cidades ressurgirão, mas se queimarem os campos e conservarem as cidades, estas não sobreviverão.”
(Benjamim Franklin)

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Deus por toda a força, garra e serenidade que nos concedeu e que nos ajudou a não desistir mesmo frente a todos os obstáculos.

Aos pais que sempre lutaram para que nós puséssemos conquistar nossos sonhos e que confiaram e nos apoiaram em todos os momentos.

As nossas namoradas que sempre nos motivaram para buscarmos nossos objetivos.

A nossa querida professora Cheila Mothé, pelo apoio, pela atenção e pelo incentivo no desenvolvimento deste projeto final.

A todos os familiares e amigos que de uma forma ou de outra nos estimularam a realizar este projeto.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

**GERENCIAMENTO AMBIENTAL DE RESÍDUOS DE MONÔMEROS NO
PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE BORRACHA NITRÍLICA (NBR):
UM ESTUDO DE CASO**

Rodrigo Fabiano Barros dos Anjos

Rafael Ponciano Bittencourt

Julho, 2010

Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc.

Resumo

Os resíduos sólidos industriais constituem um problema para o meio ambiente e seu gerenciamento deve ser conduzido de acordo com a hierarquia: eliminação, redução, reciclagem, tratamento e disposição final. A sociedade por meio de suas relações com as organizações passa a cobrar este novo modelo de gestão que estimula as empresas a adotarem políticas de melhorias contínuas em seus processos empresariais, na qual, unem crescimento sustentável com preservação ambiental e qualidade de vida para as pessoas inseridas direta ou indiretamente na organização. Este projeto mostra as principais fases de geração de resíduos de monômeros de uma indústria produtora de borracha nitrílica (NBR) seguindo o programa de redução de resíduos que é uma ferramenta da gestão ambiental recomendada pela norma ISO 14.001.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO II	5
2. OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo Geral	6
2.2 Objetivos Específicos	6
CAPÍTULO III	7
3. JUSTIFICATIVA	8
CAPÍTULO IV	9
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
4.1 Breve histórico da borracha	10
4.2 Polímeros e Reações de Polimerização	11
4.2.1 Reação de Polimerização	11
4.2.2 Polímeros	11
4.3 Polimerização em Emulsão	12
4.4 Processos de polimerização em emulsão	14
4.5 Látex	15
4.6 Efeito Gel	16
4.7 Grau de Reticulação	17
4.8 Temperatura de Transição Vítreas	17
4.9 Taticidade	18
4.10 Cristalinidade	19
4.11 Propriedades Físico-Mecânicas	21
4.12 Viscoelasticidade	22
4.13 Látices de acrilonitrila-butadieno	23
4.14 Problemas básicos de polimerização em emulsão	28
4.14.1 Formação de partícula	29
4.14.2 Contribuições dos diferentes mecanismos de nucleação para formação de partículas	30
4.14.3 Aumento simultâneo na velocidade de polimerização e massa molar	31
4.15 Sistema de Gestão Ambiental	33
4.16 Passivo Ambiental	36
4.17 Série ISO	37
4.18 Auditoria ambiental e a importância da série ISO 14001	40
4.19 Gerenciamento de resíduos sólidos	44
4.19.1 Classificação	45
4.19.2 Resíduos Classe I	47
4.19.3 Resíduos Classe II	48
4.19.3.1 Resíduos Classe II A: Não inertes	48
4.19.3.2 Resíduos Classe II B: Inertes	48
4.19.4 Minimização de Resíduos	48
4.19.5 Manuseio e Acondicionamento	50
4.19.6 Tratamento e Disposição Final	52
CAPÍTULO V	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Gerenciamento Ambiental de Resíduos	58

5.1.1	Prevenção da geração de resíduos sólidos.....	58
5.1.2	Reaproveitamento: reutilização e reciclagem	58
5.1.3	Destinação segura.....	59
5.2	Análise Térmica: Estudo de Caso.....	59
CAPÍTULO VI.....		64
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
CAPÍTULO VII.....		67
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		69

CAPÍTULO I

1. Introdução

Um dos problemas enfrentados pela humanidade neste século é o da utilização dos resíduos e seu gerenciamento. Dentre muitos resíduos sólidos existentes os materiais poliméricos não se decompõem facilmente, a disposição de seus resíduos constitui um sério problema ambiental (DEBAPRIYA *et al.*, 1999).

A Organização Internacional para a Normalização (ISO – International Organization for Standardization) criou as normas ISO série 14.000 com o propósito de que qualquer organização que desejasse proteger o Meio Ambiente pudesse utilizá-las.

Segundo ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), a conformidade do sistema com a NBR ISO 14001 garante a redução da carga de poluição gerada por essas organizações, porque envolve a revisão de um processo produtivo visando a melhoria contínua do desempenho ambiental, controlando insumos e matérias-primas que representem desperdícios de recursos naturais.

Para Mazzer e Cavalcanti (2004), o crescimento da população, o desenvolvimento industrial e a urbanização acelerada, seguindo à postura individualista da sociedade vêm contribuindo para o aumento do uso dos recursos naturais e para a geração dos resíduos. Na maioria das vezes, esses resíduos são devolvidos ao ambiente, de forma inadequada, levando à contaminação do solo e das águas, trazendo vários prejuízos ambientais, sociais e econômicos. Neste contexto, seguimentos da sociedade, tais como: administradores, empresários e pesquisadores, introduziram em suas empresas programas de reciclagem, medidas para poupar energia e outras inovações ecológicas. Essas práticas, segundo Andrade, Tachizawa e Carvalho (2002), difundiram-se rapidamente e logo vários pioneiros dos negócios desenvolveram sistemas abrangentes de administração de cunho ecológico.

No quesito gerenciamento dos resíduos implica primeiramente em uma mudança de comportamento por parte de toda sociedade. O gerenciamento e a minimização na produção de resíduos são atitudes ambientais responsáveis e devem ser medidas corriqueiras em indústrias, necessitando do comprometimento de todo pessoal envolvido com as atividades de produção, para que o programa tenha chance de sucesso. Logo, ao se antecipar a resolução do problema, se este

ocorrer de maneira isolada e pontual terá pequena chance de sucesso que exige aprimoramento e cuidado contínuo, senão estará predestinado ao insucesso.

Além do mais, o gerenciamento de resíduos deve fundamentar-se em ações preventivas preferencialmente às ações corretivas e deve ter uma abordagem multidisciplinar, considerando que os problemas ambientais e suas soluções estão determinados não apenas por fatores tecnológicos, mas também por questões econômicas, físicas, sociais, culturais e políticas. Um programa de gerenciamento de resíduos deve utilizar o princípio da responsabilidade objetiva, onde o gerador do resíduo é o corresponsável pelo seu correto tratamento e descarte (individual ou coletivo), mesmo após sua saída da indústria onde é gerado.

A gestão ambiental está essencialmente voltada para as organizações, ou seja, companhias, corporações, firmas, empresas ou instituições e pode ser definida como sendo um conjunto de políticas, programas e práticas administrativas e operacionais que levam em conta a saúde e a segurança das pessoas e a proteção do meio ambiente, através da eliminação ou minimização de impactos e danos ambientais decorrentes do planejamento, implantação e operação de empreendimentos ou atividades que incluam todas as fases do ciclo de vida de um produto. Segundo Groenewegen e Vergragt (1991) a adoção de um sistema de gestão ambiental justifica-se pelas contribuições dadas às diferentes atividades da organização, considerando as esferas: produtiva, da inovação e estratégica.

A borracha nitrílica (NBR), copolímero butadieno-acrilonitrila, é um bem essencial para economia dos países, porém seu descarte gera impactos sobre o Meio Ambiente. Comercialmente disponível há, aproximadamente, 60 anos, NBR tem grande utilização, principalmente, devido a sua resistência a solventes apolares. Essa característica é interessante, do ponto de vista comercial, quando são necessários materiais resistentes aos solventes à base de hidrocarbonetos. Na indústria automotiva, NBR é utilizado em artefatos que tenham contato direto com combustíveis. NBR também é bastante utilizado em misturas com outros elastômeros, para aumentar a resistência a óleos desses elastômeros.

O principal processo de síntese da borracha nitrílica é a polimerização em emulsão que é um processo vantajoso em relação a vários aspectos. Uma dessas vantagens refere-se ao melhor controle da temperatura e da viscosidade do meio reacional (coloidal), que facilita o controle do processo. Outra vantagem é que o

produto obtido, como látex, pode ser utilizado comercialmente sem que sejam necessárias operações de separação. Tais aplicações comerciais incluem, por exemplo, tintas e revestimentos, entre outros. A técnica de polimerização em emulsão é normalmente conduzida sob condições brandas de reação. A água é utilizada como meio dispersante e o principal cuidado a ser tomado é garantir a ausência de oxigênio no meio reacional. Os principais componentes do processo são os monômeros (butadieno e acrilonitrila), água, emulsificante e um sistema iniciador.

Segundo o International Rubber Study Group (IRSG) (2011), o consumo mundial de borracha atingiu 24,4 milhões de toneladas em 2010, 14,8% superior ao de 2009, refletindo uma forte recuperação na demanda por veículos e pneus. A produção mundial de borracha sintética foi 14,2% superior ao ano de 2009, enquanto a oferta global de borracha natural foi 6,1% superior em 2009. A demanda mundial de borracha tem previsão para chegar a 26,1 milhões de toneladas em 2011 e 27,5 milhões de toneladas em 2012. A demanda mundial de borracha sintética deve crescer 8,6% em 2011 e 6,4% em 2012, enquanto a demanda mundial de borracha natural deve aumentar 4,6% em 2011 e 3,8% em 2012.

Segundo Heiko Rossmann (2011), após o recorde de importação de borracha natural em 2010, da ordem de US\$ 790 milhões, foi registrado um outro recorde histórico – o maior preço. A escalada das cotações no mercado internacional conduziu a borracha natural brasileira a um novo patamar de preços, superando a marca de R\$ 9 por quilo. O mercado internacional segue em alta no primeiro semestre do ano e os cálculos indicam que o preço da borracha brasileira deve ultrapassar o valor de R\$ 10,40 por quilo para o período abril-maio. O Brasil importou, em janeiro de 2011, um volume de borracha natural ligeiramente superior (+3%) ao de janeiro de 2010. As importações de borracha sintética, por sua vez, recuaram de maneira expressiva na comparação jan/11 com jan/10, sobretudo em termos de quantidade, revelando que os preços da sintética também estão mais altos do que há um ano.

CAPÍTULO II

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

- ✓ Estudo do gerenciamento ambiental na produção de borracha nitrílica.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Analisar o processo de obtenção do copolímero butadieno-acrilonitrila: polimerização em emulsão;
- ✓ Analisar a implantação de um programa de redução de resíduos sólidos gerados no processo de manufatura da borracha nitrílica;
- ✓ Estudo de caso: Caracterização por análise térmica pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) de amostras de borracha nitrílica obtida pela indústria brasileira.

CAPÍTULO III

3. JUSTIFICATIVA

Atualmente, um dos maiores desafios da humanidade são a prevenção e o controle da poluição ambiental. Dentre as diversas formas de poluição, uma das mais preocupantes é a representada pelos resíduos sólidos urbanos, em especial o da borracha, pois sua degradação espontânea demanda muito tempo.

A fim de compatibilizar a necessidade de produzir mais e a exigência de preservar o ambiente, as empresas estão cada vez mais aprimorando seus processos produtivos, investindo também em sistemas mais eficientes de gestão ambiental e conscientizando seus executivos e colaboradores sobre sua responsabilidade ambiental. As gerações de hoje têm a obrigação moral e social de prevenir a poluição e não remediá-la (DE MARTINI & GUSMÃO 2003).

A solução ao contrário do que se pensa, não está apenas na capacidade de controle e fiscalização por parte da Sociedade e suas instâncias governamentais. A verdadeira transformação só acontecerá com o desenvolvimento de tecnologias limpas e, principalmente, com mudança das práticas e de comportamento dentro das empresas. Nesse sentido, é fundamental a capacitação do contingente de profissionais que são responsáveis pela gestão ambiental na empresa. São eles que mais conhecem os problemas, as necessidades e os desafios para solucionar os problemas ambientais da empresa e, portanto, são as peças-chaves para promover e consolidar as mudanças.

Desta forma, o estudo desenvolvido neste trabalho tem a função de identificar e orientar o gerenciamento dos resíduos advindo da borracha nitrílica visando a redução da quantidade de substâncias nocivas ao meio ambiente, justificando a importância da reutilização e reciclagem.

CAPÍTULO IV

4. Revisão Bibliográfica

4.1 Breve histórico da borracha

Dentre todos os tipos de materiais poliméricos, as borrachas, naturais ou elastômeros sintéticos, se distinguem por sua característica única de permitir grande alongamento, seguindo instantaneamente de quase completa retração, especialmente quando se encontram na condição vulcanizada. Esse fenômeno foi primeiramente observado na borracha natural, e passou a ser conhecido como elasticidade. A borracha é material considerado de importância estratégica, devido ao papel que desempenha principalmente no transporte de pessoas, matérias-primas, produtos acabados, alimentos, etc (MANO, 1999).

Segundo Hills (1971), a borracha foi conhecida pelos europeus durante a segunda viagem de Cristóvão Colombo à América, aquela época (1493-1496) ainda conhecida como “Índias Ocidentais”. Os nativos usavam a borracha sob a forma de bolas, em jogos.

A palavra borracha provém do português; era o nome dado ao odre de couro usado para o transporte de vinho e água, o qual depois passou a ser feito com látex de borracha. Por extensão, esse termo passou a significar o material contido no látex, isto é, o polímero poli-cis-isopreno; daí, progressivamente, aplicou-se a todos os polímeros que eram sintetizados e tinham propriedades semelhantes à borracha (MANO, 1999).

Desde muito cedo, houve um grande esforço no sentido de produzir borracha sintética. Entre os diversos fatores que contribuíram para a procura de alternativas de síntese de elastômeros com boas propriedades elásticas, iniciada na Alemanha, destaca-se o preço da borracha natural, que vinha em constante crescimento desde 1902 e atingiu o seu custo mais elevado em 1910. Esse fato foi suficiente para dar início na Alemanha à pesquisa sobre borracha sintética visando o desejo de autossuficiência nacional para atender à demanda tecnológica (NUNES, 2005).

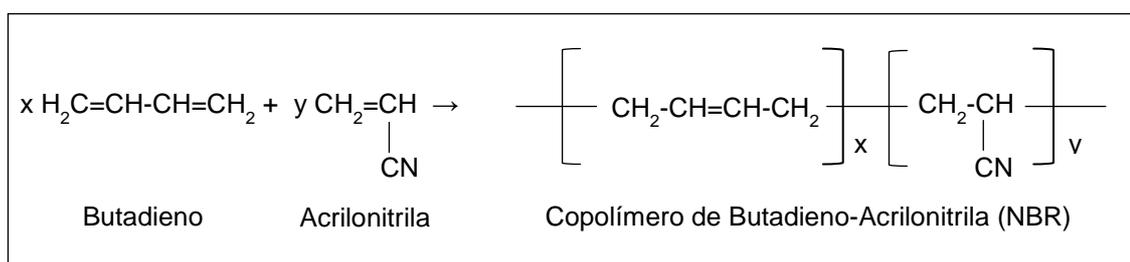
O início da II Guerra Mundial, que provocou a suspensão do fornecimento de borracha natural para os Estados Unidos devido à invasão das áreas produtoras (Malásia) pelo Japão, levou os americanos a se organizarem para a implantação de uma indústria de borracha sintética em território nacional, que se expandiu até os

dias de hoje. A partir da II Guerra Mundial, o crescimento da indústria petroquímica aumentou o fornecimento da matéria-prima para o desenvolvimento da indústria de monômeros e, paralelamente, da indústria de polímeros. Além disso, outro fator importante foi a expansão considerável da indústria automotiva nesse período e a conseqüente impossibilidade da borracha natural atender a tal demanda. Finalmente, as vantagens técnico-econômicas oferecidas pela borracha sintética em algumas aplicações (NUNES, 2005).

4.2 Polímeros e Reações de Polimerização

4.2.1 Reação de Polimerização

É a reação química que conduz a formação de polímeros a partir de monômeros.



4.2.2 Polímeros

São denominados polímeros as moléculas relativamente grandes (macromoléculas), de pesos moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 , em cuja estrutura se encontram, repetidas unidades químicas conhecidas como meros (MANO, 1999).

O termo polímero vem do grego e é indefinido, no sentido de que o menor tamanho de molécula não é especificado. Literalmente qualquer molécula com algumas “partes”, isto é, meros, pode ser chamada de polímero. Entretanto, essa expressão é geralmente aceita como significando uma molécula muito maior, de tamanho tal que as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa tenham

se tornando evidentes. Também se encontra a expressão alto polímero (high polymer) para um polímero de alta massa molecular. Os polímeros de baixa massa molecular são chamados de oligômeros (MANO, 1999).

4.3 Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão pode ser caracterizada por ocorrer em um meio heterogêneo, na maioria das vezes composto por água como agente de dispersão, monômero, emulsificante e iniciador.

A água, como meio dispersante, apresenta as vantagens de não ser tóxica, possuir uma condutividade térmica elevada e permitir a solubilização de sais, além das óbvias motivações de ordem econômica. As vantagens da utilização da água são ainda mais acentuadas quando o polímero é aplicado diretamente na forma de látex, como é o caso de tintas, vernizes e adesivos.

O monômero é uma substância orgânica que, no caso das polimerizações em emulsão, apresenta uma solubilidade limitada na fase aquosa e incha o polímero formado. Desta forma, quando se misturam água e monômero, o sistema se separa em 2 fases (aquosa e orgânica). Quando o sistema é agitado, a fase orgânica se encontra na forma de gotas dispersas na fase aquosa contínua.

O emulsificante, também chamado de surfatante ou simplesmente de sabão, é utilizado para prover estabilidade coloidal às partículas de polímero. O emulsificante é composto por uma longa cadeia hidrocarbonatada de natureza hidrofóbica com uma extremidade hidrofílica. Quando são adicionadas pequenas quantidades de emulsificante, este se encontra disperso na fase aquosa e na superfície das gotas de monômero e/ou partículas de polímero, estabilizando-as. A partir de uma determinada concentração de emulsificante (concentração micelar crítica, CMC¹), que depende do tipo de emulsificante e da presença de eletrólitos na fase aquosa, são formados agregados de emulsificante chamados de micelas.

CMC¹ - Propriedade intrínseca e característica do surfatante. É a menor concentração onde ocorre a formação de micelas de um surfatante. O aumento da concentração de surfatante após este ponto tem pouco efeito na tensão superficial da solução na qual o surfatante está presente. Após a CMC, as micelas, ao contrário dos monômeros ficam dispersas em toda a solução não apresentando efeito sobre a tensão superficial da água.

Nestas micelas os grupos hidrofílicos se orientam em direção à fase aquosa e os grupos hidrofóbicos se dirigem para o interior. Quando o sistema se encontra acima da CMC, a solubilidade aparente do monômero aumenta, já que este é parcialmente absorvido pela região hidrofóbica das micelas (LOVELL *et al.*, 1997).

Normalmente os iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão são solúveis na fase aquosa. A partir do instante em que um deles é adicionado ao sistema, inicia-se a decomposição e a geração de radicais a uma velocidade que depende da natureza química do iniciador, do pH do meio e da temperatura do sistema.

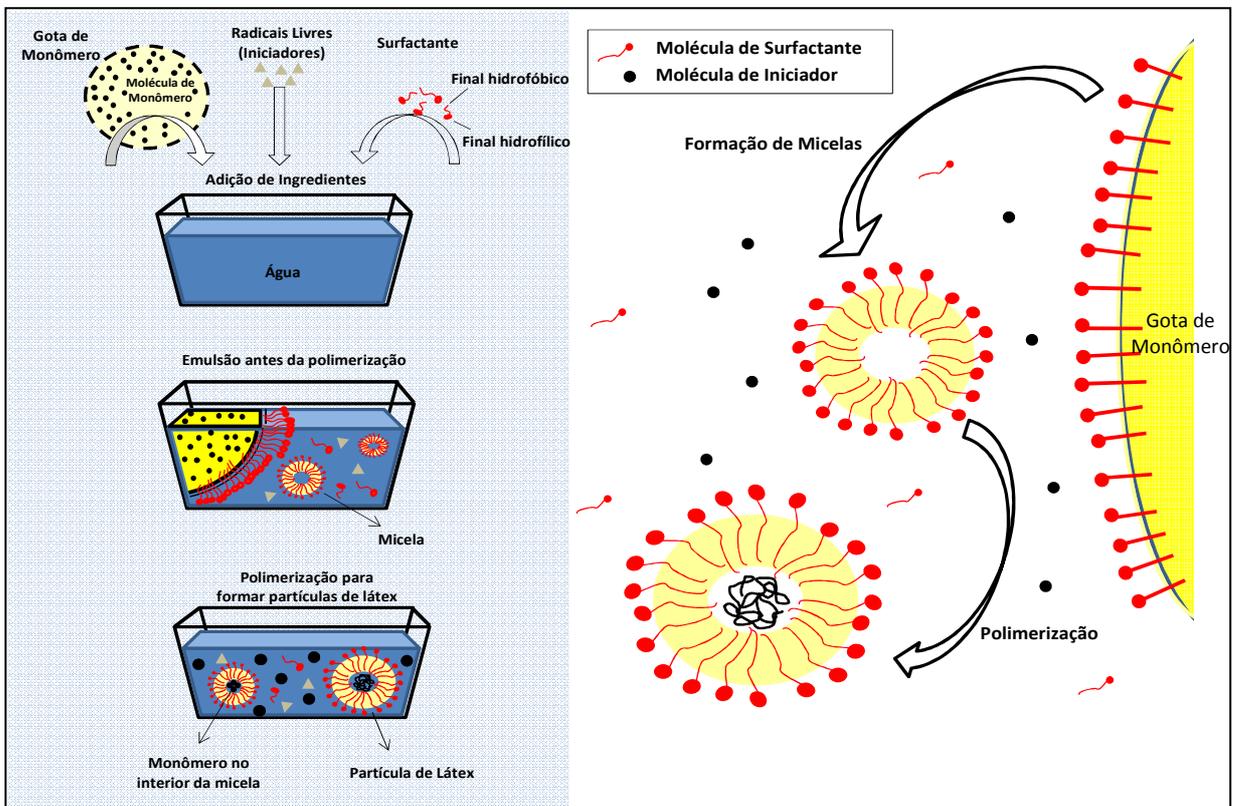


Figura 1 - Esquema representativo de uma polimerização em emulsão

Fonte: Adaptado da Apostila de Princípios Básicos de Polimerização em Emulsão Aplicados ao Processo Nitriflex – Treinamento de Reciclagem – Julho de 2007

Na Figura 1, observa-se um esquema representativo de uma polimerização em emulsão. O início da polimerização é caracterizado por uma tensão superficial constante: a concentração de micelas deve ser maior que a concentração micelar crítica. Nesse período, radicais oligoméricos são formados e sucessivamente

começam a polimerização nas micelas: a taxa (ou rendimento ou conversão) de polimerização aumenta.

Teoricamente, a polimerização pararia depois que todas as moléculas de monômeros que entraram nas micelas houvessem reagido, uma vez que ela não para, moléculas adicionais de monômero devem estar se difundindo das gotas (reservatório²) de monômero através da água para o interior das micelas. Essa continuidade na polimerização faz com que as micelas aumentem de tamanho, tornando-se partículas de látex com diâmetros entre 20 e 500 nm (LOVELL *et al.*, 1997).

A polimerização em emulsão tem várias vantagens: fácil controle da temperatura pela água, altas taxas de polimerização, alto grau de polimerização, fácil remoção de monômero residual através de vapor. Uma desvantagem é a dificuldade da remoção de resíduos de emulsificantes quando há a necessidade do emprego do polímero puro.

4.4 Processos de polimerização em emulsão

Três tipos de processos são comumente usados na polimerização em emulsão: batelada, semicontínuo e contínuo. Na polimerização em batelada, todos os componentes são adicionados no início da polimerização. A polimerização começa logo que o iniciador é adicionado e a temperatura é aumentada, levando à formação e crescimento das partículas de látex. Para se conseguir um controle sobre a reprodutibilidade do número de partículas, uma semente de látex previamente preparada é frequentemente adicionada no início da polimerização. No processo semicontínuo, um ou mais componentes são adicionados continuamente ou em alíquotas. Os monômeros podem ser adicionados puros ou como emulsões. Os diferentes modos de adição dos componentes, geralmente, levam a diferentes perfis de nucleação e crescimento de partícula ao longo da polimerização. A vantagem desse processo é a capacidade de se poder exercer um rigoroso controle

² Reservatório - significado dado à gotícula de monômero que chega ao local da polimerização por difusão em água. É formado quando o emulsificante estabiliza o monômero, pois é essencialmente insolúvel na fase aquosa.

sobre certas variáveis de uma polimerização em emulsão, que incluem a velocidade de polimerização e, conseqüentemente, a velocidade de geração e remoção do calor de polimerização; o número de partículas; a estabilidade coloidal e a formação de coágulos; composição do copolímero; e morfologia da partícula. No processo contínuo, os componentes da polimerização são alimentados continuamente a um ou mais reatores com agitação e conectados em série, enquanto o produto é removido na mesma velocidade. Processos contínuos oferecem vantagens, como a alta produtividade, a remoção constante de calor e a uniformidade da qualidade dos látices produzidos (LOVELL *et al.*, 1997).

4.5 Látex

Látex é uma dispersão coloidal de polímero em meio aquoso, de aspecto leitoso. Normalmente as partículas apresentam geometria aproximadamente esférica e diâmetro de 30 a 500nm. A dispersão é concentrada, pois a fração de massa de polímero varia de 0,30 a 0,70. O dispersante é uma solução que pode conter eletrólitos, surfatantes, polímeros hidrofílicos e resíduos de iniciadores.

Os látices atualmente despertam grande interesse dos pesquisadores, pois são matérias-primas básicas para fabricação de uma grande variedade de produtos industriais tais como borrachas, termoplásticos, tintas, adesivos, revestimentos de papéis e tecidos, entre outros. A necessidade de redução de uso de solventes orgânicos, motivada por razões ambientais, deu aos látices destaque devido à sua base aquosa, isenta dos efeitos prejudiciais dos solventes orgânicos utilizados em outros produtos (STAVELY *et al.*, 1961).

Os látices podem ser naturais, produzidos por processos metabólicos de espécies vegetais, podem ser sintéticos, produzidos por polimerização em emulsão, ou artificiais, obtidos pela dispersão de polímeros (STAVELY *et al.*, 1961).

Uma importante característica dos látices é o sinal da carga elétrica das partículas. Nos látices aniônicos, as partículas têm cargas negativas; nos látices catiônicos, as partículas são positivas e nos látices não iônicos as partículas não são portadoras de íons. Látices aniônicos e catiônicos por sua vez podem ser subdivididos de acordo com o modo de ligação das cargas na superfície das partículas: por adsorção ou por ligação covalente (BLACKLEY, 1987).

Há uma grande variedade de látices comerciais, sendo a maioria aniônicos. Importantes exemplos de látices de elastômeros incluem o látex de borracha natural de várias origens, látex de copolímero de butadieno-estireno (SBR), látex de copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR) e látex de policloropropeno (CR). Quanto aos polímeros termoplásticos obtidos em emulsão citam-se: homopolímero e copolímeros de acetato de vinila, e também polímeros derivados de monômeros acrílicos e estireno.

As características importantes do estado coloidal são: fração de massa de polímero, forma das partículas, tamanho médio e a distribuição de tamanho. As características relacionadas aos polímeros incluem a natureza química, a grupos funcionais, a massa molar, distribuição de massa molar, conteúdo de gel, grau de reticulação, temperatura de transição vítrea, cristalinidade e as propriedades físico-mecânicas, especialmente as viscoelásticas (GALEMBECK, 2002).

As características do líquido dispersante dependem da natureza e da concentração das substâncias dissolvidas. Essas espécies podem ser iônicas ou não iônicas, de massa molar alta ou baixa. Espécies iônicas são muito importantes em látices aquosos, nos quais propriedades como pH, força iônica do meio dispersivo e concentração de metais pesados podem afetar gravemente a estabilidade coloidal do látex. Contudo é a região da interface entre as partículas e o soro a principal responsável pela estabilidade coloidal do látex e pela formação de filme (GALEMBECK, 2002).

4.6 Efeito Gel

O efeito gel surge tipicamente quando as conversões de monômero atingem a faixa de 20 a 40% e está relacionado ao aumento de viscosidade no meio reacional. A mobilidade das cadeias de crescimento é fortemente reduzida pela alta viscosidade, de forma que a velocidade de terminação cai drasticamente, resultando numa autoaceleração da polimerização (CROWLEY & CHOI, 1998).

Este fenômeno afeta fortemente as propriedades finais do polímero e conduz à produção de resinas com larga distribuição de massas molares. Além disso, pode causar também a elevação brusca de temperatura no reator. A presença do efeito gel introduz não linearidades relevantes no modelo de polimerização via radicais

livres. De acordo com Crowley & Choi (1998), essas não linearidades são acentuadas quando o aumento da viscosidade também diminui o coeficiente de transferência de calor efetivo entre as paredes do reator e o fluido refrigerante na camisa. Quando isso ocorre, o polímero preso nas paredes do reator causa a diminuição significativa da capacidade de remoção de calor do reator, resultando finalmente em descontrole térmico da operação, causando risco na unidade de polimerização.

4.7 Grau de Reticulação

A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como crosslinking ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida (MANO, 1999).

Por causa da ligação cruzada, a cadeia polimérica perde a sua fluidez e, como resultado, deixa de ser moldada. Tais polímeros são denominados de termorrígidos. O aumento do peso molecular faz com que esses polímeros sejam insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Um polímero termorrígido pode ser considerado uma macromolécula devido a rede formada pela interligação das cadeias poliméricas (STEVENS, 1999).

4.8 Temperatura de Transição Vítre

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos (ou vítreos) e semicristalinos e é devida a uma grande redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares pela diminuição da temperatura. Com o resfriamento, a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material com as características de uma borracha e, finalmente, em um sólido rígido. A temperatura na qual o polímero experimenta a transição do estado no qual apresenta características de uma borracha para o estado rígido é chamada de temperatura de transição vítrea, T_g . Obviamente, essa sequência de eventos ocorre na ordem

inversa quando um vidro rígido a uma temperatura inferior a T_g é aquecido. Além disso, mudanças bruscas em outras propriedades físicas acompanham essa transição vítrea: por exemplo, a rigidez, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica.

O valor da temperatura de transição vítrea dependerá das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia, entre os quais, podemos destacar:

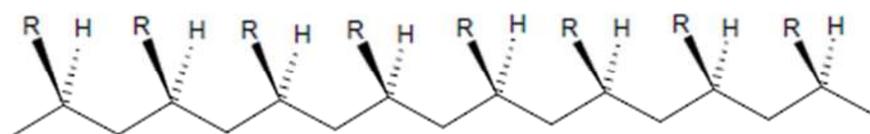
- A presença de grupos laterais volumosos;
- Átomos laterais polares ou grupos de átomos;
- Ligações duplas e grupos aromáticos na cadeia, os quais tendem a enrijecer a cadeia molecular principal.

O aumento do peso molecular também tende a aumentar a temperatura de transição vítrea. Uma pequena quantidade de ramificações tenderá a reduzir o valor de T_g ; por outro lado, uma grande densidade de ramificações reduz a mobilidade da cadeia e, como consequência, eleva a temperatura de transição vítrea. Alguns polímeros amorfos possuem ligações cruzadas, as quais, também elevam a T_g (BILLMEYER *et al.*, 1984).

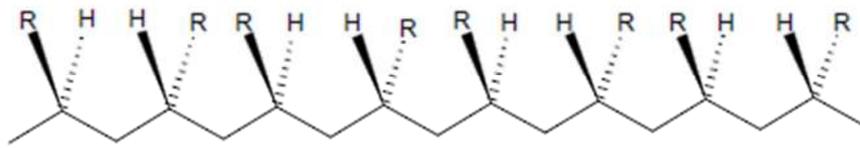
4.9 Taticidade

A taticidade ou estereoregularidade do polímero é relacionada à forma com a qual os grupos funcionais R estão dispostos na molécula (MANO, 1999):

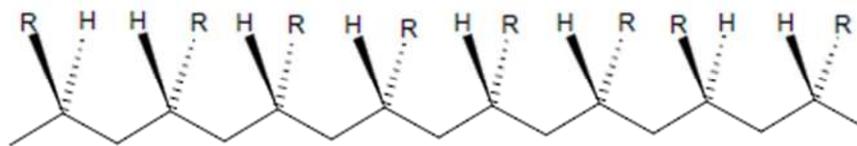
a) Isotático: todos os grupos laterais estão do mesmo lado em relação ao plano formado pelos átomos da cadeia polimérica.



b) Sindiotático: os grupos laterais estão dispostos de maneira alternada em relação ao plano formado pelos átomos da cadeia polimérica.



c) Atático: não há regularidade na disposição dos grupos laterais em relação ao plano formado pelos átomos da cadeia polimérica.



Polímeros isotáticos e sindiotáticos são chamados de polímeros estereoespecíficos ou estereorregulares. São produzidos por polimerização catalítica usando catalisadores estereoespecíficos (tipo Ziegler-Natta ou metalocênicos).

A estereoregularidade pode ser crítica para controlar a cristalinidade e a transição térmica de alguns polímeros.

Polímeros produzidos por radicais livres geralmente apresentam estruturas atáticas, enquanto que polímeros produzidos por via iônica ou coordenação apresentam estruturas altamente isotáticas ou sindiotáticas. A temperatura pode ser muito importante no controle da colocação do monômero na cadeia do polímero, determinando a estereoregularidade do polímero.

4.10 Cristalinidade

O estado cristalino pode existir nos materiais poliméricos. Entretanto, como este estado envolve moléculas em vez de apenas átomos ou íons, como ocorre com os metais e cerâmicas, os arranjos atômicos serão mais complexos nos polímeros. Imaginamos a cristalinidade dos polímeros como sendo o empacotamento de cadeias moleculares de modo tal a produzir uma matriz atômica ordenada. As estruturas cristalinas podem ser especificadas em termos de células unitárias, com frequência bastante complexas (CALLISTER, 2002).

Como consequência dos seus tamanhos e da sua frequente complexidade, as moléculas dos polímeros são, com frequência, apenas parcialmente cristalinas, possuindo regiões cristalinas que se encontram dispersas no interior do material amorfo restante. Qualquer desordem ou falta de alinhamento na cadeia irá resultar em uma região amorfa, uma condição muito comum, uma vez que a torção, a contorção e o espiralamento das cadeias impedem a correta ordenação de todos os segmentos de todas as cadeias.

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante o processo de solidificação, bem como da configuração da cadeia. Durante a cristalização com o resfriamento através da temperatura de fusão, as cadeias, que por sua vez são altamente aleatórias e encontram-se entrelaçadas e embaraçadas no líquido viscoso, precisam assumir uma configuração ordenada. Para que isso ocorra, deve ser dado um tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem umas em relação às outras (CALLISTER, 2002).

A química molecular, bem como a configuração da cadeia, também influencia a habilidade que um polímero tem de se cristalizar. A cristalização não é favorecida em polímeros compostos por estruturas quimicamente complexas. Por outro lado, a cristalização não é evitada com facilidade em polímeros quimicamente simples, tal como o polietileno, mesmo nos casos de taxas de resfriamento muito rápidas.

No caso de polímeros lineares, a cristalização é realizada com facilidade, pois não existem virtualmente quaisquer restrições que impeçam o alinhamento das cadeias. Quaisquer ramificações laterais que estejam presentes interferem na cristalização, de modo tal que os polímeros ramificados nunca apresentam elevado grau de cristalinidade. De fato, a presença excessiva de ramificações pode impedir por completo a ocorrência de um processo de cristalização. Os polímeros em rede são quase totalmente amorfos, enquanto são possíveis vários graus de cristalinidade para aqueles polímeros que apresentam ligações cruzadas. Em relação aos estereoisômeros, os polímeros atáticos são difíceis de serem cristalizados; entretanto, os polímeros isotáticos e sindiotáticos cristalizam muito mais facilmente, pois a regularidade da geometria dos grupos laterais facilita o processo de empacotamento das cadeias adjacentes. Além disso, quanto maiores e mais volumosos forem os grupos de átomos que se encontram ligados lateralmente à

cadeia, menor será a tendência de ocorrência de uma cristalização (CALLISTER, 2002).

No caso dos copolímeros, como regra geral, quanto mais irregulares e quanto for a aleatoriedade dos arranjos das unidades mero, maior será a tendência para o desenvolvimento de um material não cristalino. No caso de copolímeros alternados e em bloco, existe alguma tendência à cristalização. Por outro lado, os copolímeros aleatórios e por enxerto são normalmente amorfos.

Em certo grau, as propriedades físicas dos materiais poliméricos são influenciadas pelo grau de cristalinidade. Os polímeros cristalinos são geralmente mais fortes, além de mais resistentes à dissolução e ao amolecimento pelo calor (McCRUM *et al.*, 1997).

4.11 Propriedades Físico-Mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas através de muito dos mesmos parâmetros usados para os metais, isto é, o módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e as resistências ao impacto e à fadiga. Para muito materiais poliméricos, o ensaio simples tensão-deformação é empregado para a caracterização de alguns desses parâmetros mecânicos. As características mecânicas dos polímeros, em sua maioria, são muito sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e a natureza química do ambiente (a presença de água, oxigênio, solventes orgânicos etc.). São encontrados três tipos de comportamento tensão-deformação tipicamente diferentes nos materiais poliméricos. O comportamento tensão-deformação apresentado por um polímero frágil, onde este sofre fratura enquanto se deforma elasticamente; o comportamento para material plástico, onde a deformação inicial é elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica; e finalmente a deformação totalmente elástica, típica da borracha, produz grandes deformações, mesmo sob pequenos níveis de tensão, caracterizando uma classe de polímeros conhecida como elastômeros (CALLISTER, 2002).

Ademais, as características mecânicas dos polímeros são muito mais sensíveis à mudança de temperatura na vizinhança da temperatura ambiente.

A influência da taxa de deformação sobre o comportamento mecânico também pode ser importante. Em geral, uma diminuição da taxa de deformação apresenta a mesma influência sobre as características tensão-deformação que um aumento da temperatura, isto é, o material se torna mais mole e mais dúctil (CALLISTER, 2002).

A compreensão dos mecanismos da deformação dos polímeros é importante para que possamos ser capazes de administrar as características mecânicas desses materiais.

4.12 Viscoelasticidade

Um polímero amorfo pode se comportar como um vidro a temperaturas baixas, como um sólido com as características de uma borracha a temperaturas intermediárias (acima da temperatura de transição vítrea) e como um líquido viscoso à medida que a temperatura é aumentada ainda mais. Para deformações relativamente pequenas, o comportamento mecânico a temperaturas baixas pode ser elástico. Nas temperaturas mais altas, prevalece o comportamento viscoso ou tal qual de um líquido. Em temperaturas intermediárias, encontra-se um sólido com as características de uma borracha, o qual exibe características mecânicas que são uma combinação desses dois extremos. Essa condição é conhecida por viscoelasticidade (MOORE *et al.*, 1984).

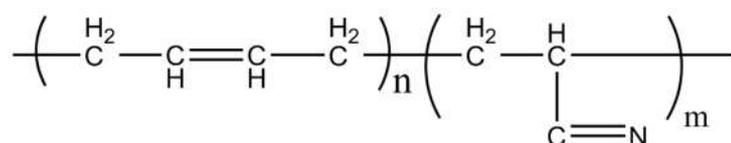
A deformação elástica é instantânea, o que significa que a deformação total ocorre no instante em que a tensão é aplicada ou liberada (isto é, a deformação é independente do tempo). Além do mais, com a liberação das tensões externas a deformação é totalmente recuperada, ou seja, a amostra assume as suas dimensões originais.

Em contraste, para um comportamento totalmente viscoso a deformação não é instantânea, isto é, em resposta à aplicação de uma tensão, a deformação é retardada ou dependente do tempo. Ainda, essa deformação não é reversível ou completamente recuperada após a tensão ter sido liberada.

Muitos materiais poliméricos são suscetíveis a deformações dependentes do tempo quando o nível de tensão é mantido constante. Tais deformações são chamadas de fluência viscoelástica. Esse tipo de deformação pode ser significativo

mesmo à temperatura ambiente e sob tensões modestas que se encontram abaixo do limite de escoamento do material (MOORE *et al.*, 1984).

4.13 Látices de acrilonitrila-butadieno



Os látices de acrilonitrila-butadieno (NBR), também chamados látices nitrílicos, começaram a ser produzidos por volta de 1930, na Alemanha, e em 1940 nos Estados Unidos, pelo processo de polimerização em emulsão, análogo ao usado para obtenção dos látices de SBR. As reações podem ocorrer a frio ou a quente e os sistemas emulsificantes são, geralmente, sabões aniônicos.

Os níveis de acrilonitrila podem variar de 10 a 45%, com um valor médio de cerca de 33%. São obtidos látices nitrílicos classificados como de baixo, médio e alto teor de acrilonitrila (25, 33 e 45%, respectivamente). A polaridade do polímero aumenta com o teor de acrilonitrila, que resulta no aumento da resistência a óleo, no decréscimo da flexibilidade e no aumento da adesão a substratos polares. Os látices nitrílicos apresentam teores de sólidos de até 60% (média de 40 a 50%) e tamanhos de partículas na faixa de 40 a 200 nm. Os látices nitrílicos são usados em aplicações que requerem resistência a óleos e a abrasão e alta força de ligação a substratos polares. As principais aplicações estão na indústria têxtil (não tecidos) e de papel, luvas, revestimentos de superfícies e adesivos (CALVERT, 1982).

Segundo Costa, Visconte e Nunes (2003), vulcanização é o termo usado para descrever o processo através do qual a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Se um número suficiente de ligações cruzadas é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. Se, no entanto, muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido. Hoje é sabido que a rede de ligações cruzadas formada pela vulcanização sem aceleradores ou em presença de aceleradores inorgânicos (em geral óxidos metálicos tais como de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo) é muito complexa. Além

dos diferentes tipos de ligações cruzadas com enxofre, os vulcanizados contêm uma grande proporção de modificações na cadeia principal tais como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação. A vulcanização com enxofre em ausência de aceleradores é, portanto, um processo ineficaz.

A resiliência é determinada pela quantidade de energia devolvida após a deformação, por aplicação de uma tensão. É medida geralmente em percentual da energia recuperada e fornece informação sobre o caráter elástico do material (MANO, 1991).

A histerese é um fenômeno observado em alguns materiais pelo qual certas propriedades, em determinado estado, dependem de estados anteriores. No caso de propriedades mecânicas, a histerese pode ser medida pela perda de energia durante um dado ciclo de deformação e recuperação do material (MANO, 1991).

A Tabela 1 mostra o efeito do teor de acrilonitrila nas propriedades dos látices de NBR.

Tabela 1 – Efeito do teor de acrilonitrila sobre os látices de acrilonitrila-butadieno, setas indicando a direção do aumento.

Látex de NBR com baixo teor de acrilonitrila	Propriedades	Látex de NBR com alto teor de acrilonitrila
	Teor de Acrilonitrila	→
	Densidade	→
	Processabilidade	→
	Velocidade de vulcanização	→
	Deformação permanente	→
	Resistência a óleo	→
	Compatibilidade com polímeros polares	→
	Perda de histerese	→
←	Resiliência	
←	Flexibilidade a baixa temperatura	
←	Solubilidade em líquidos aromáticos	
←	Permeabilidade a gás	

Fonte: Adaptado de Lovell *et al.*, 1997.

Na Figura 2 estão representadas as etapas básicas necessárias para produção de borracha nitrílica (NBR).

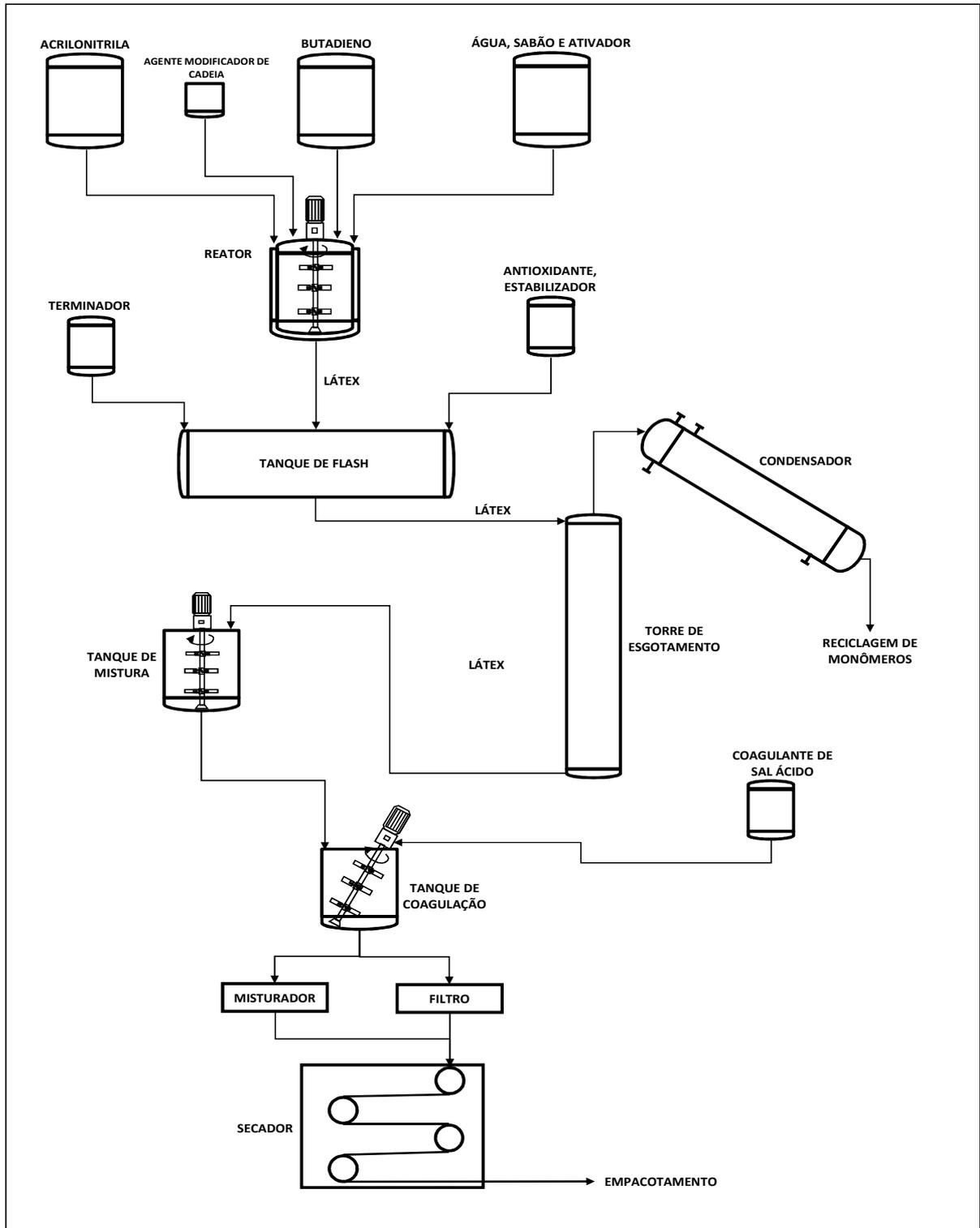


Figura 2 - Processos de produção de borracha nitrílica (NBR).

Fonte: Adaptado do Processo Industrial de Polimerização em Emulsão para NBR de uma empresa A.

Os monômeros (butadieno e acrilonitrila) são alimentados ao processo a partir da área de armazenagem. Antes de ser adicionado ao processo, o butadieno passa por uma lavagem cáustica, para remover o p-TBC (mercaptan), inibidor que foi adicionado para evitar polimerização prematura. Os componentes do processo de polimerização acrilonitrila, butadieno, modificador, emulsificante, água e iniciador são alimentados um a um ao reator. A reação de polimerização ocorre no reator e é terminada na conversão desejada, através da análise da cinética da reação, com a adição do terminador.

Mercaptan é adicionado ao processo para controlar a massa molar e a sua distribuição. O grupo tiol age como um agente de transferência de cadeia, de forma a evitar um aumento excessivo da massa molar.

O efeito do uso de mercaptans no sistema de polimerização pode ser avaliado através da medição da viscosidade Mooney da borracha. A viscosidade Mooney é uma medida bastante utilizada na indústria de borracha, e está relacionada à processabilidade do material.

O látex, com os monômeros não reagidos, é enviado para o tanque de flash, onde primeiro se recupera o butadieno, e depois enviado para a coluna de stripping, onde se recupera parte da acrilonitrila e então é enviado para o processo de coagulação.

No processo de coagulação do látex, adiciona-se ao tanque de coagulação, ácido sulfúrico diluído e uma solução aquosa de cloreto de sódio (salmoura). Essa mistura, salmoura e ácido sulfúrico, quebra a emulsão transformando o látex em grumos, que são separados da água em duas etapas através de peneiras vibratórias. O processo de lavagem para remoção das impurezas provenientes dos componentes utilizados no processo de polimerização ocorre pela adição de água ao segundo tanque de lavagem.

Os grumos de borracha úmidos passam por uma desumidificadora, onde são prensados para retirar a maior parte da água presente. Em seguida, os grumos são enviados para o processo de secagem.

No processo de secagem, os grumos são espalhados em esteiras e secos e ar quente. O produto seco é enviado a uma prensa que comprime os grumos na forma de fardos, que são pesados e colocados em caixas para destino final (LYNCH, 2001).

De acordo com o processo de obtenção do elastômero, as unidades monoméricas de butadieno e acrilonitrila são distribuídas estatisticamente no copolímero. A reação básica para a produção do copolímero de NBR está ilustrada na Figura 3.

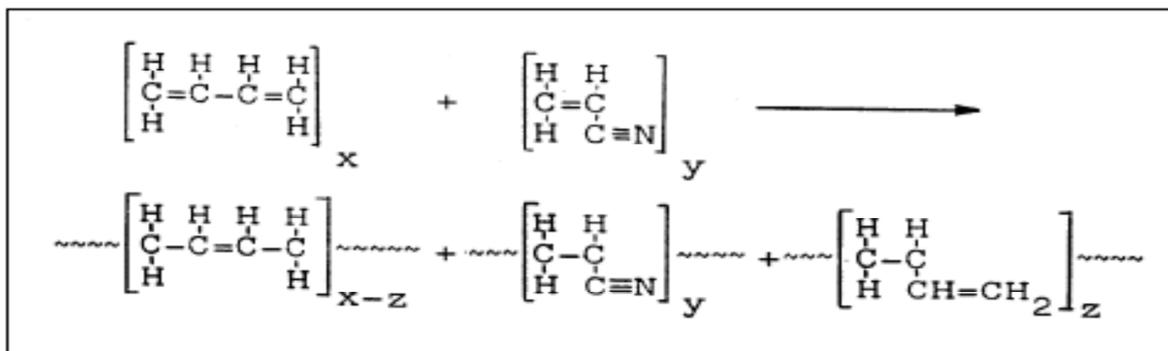


Figura 3 - Reação básica para produção de borracha nitrílica

São possíveis três tipos de adição ao monômero diênico: 1,4; 1,2 e 3,4; sendo as duas últimas idênticas. A maior parte de meros de butadieno na borracha nitrílica é de adição 1,4. Em estudo realizado em um copolímero contendo 28% de acrilonitrila, verificou-se que 89,5% eram de unidades 1,4 e 10,5% de unidades 1,2.

Os grupos vinilas pendentes, resultantes da adição 1,2 e 1,4, devem também participar na polimerização e portanto causar ramificações e isômeros cis e trans-1,4-butadieno respectivamente. A Tabela 2 mostra valores percentuais de trans-1,4-butadieno, cis-1,4-butadieno, cis-1,2-butadieno e acrilonitrila encontrados na produção de NBR pelo processo de emulsão a quente e a frio respectivamente.

Tabela 2 - Teores de butadieno e acrilonitrila nas polimerizações de NBR em emulsão

Monômero	Polimerização a quente	Polimerização a frio
Trans-1,4-butadieno	0,52	Mais alto
Cis-1,4-butadieno	0,08	O mesmo
Cis-1,2-butadieno	0,07	Mais baixo

As propriedades dos copolímeros NBR são bastante influenciadas pelos seguintes fatores: razão das unidades monoméricas 1,2/1,4 butadieno, grau de ramificação ou ligações cruzadas, peso molecular e sua distribuição, teor de acrilonitrila, isomerismo cis-trans e taticidade.

O copolímero butadieno-acrilonitrila (NBR) é polar, devido ao radical nitrila presente em sua estrutura molecular, e é por isso um polímero com alta resistência a óleos, solvente orgânico e combustível. Existem diversos tipos de NBR, que se diferenciam principalmente pelo teor de acrilonitrila presente no copolímero, que será responsável pela diferença em resistência a óleos e solventes.

As borrachas sintéticas para serem transformadas em artefatos, de uma maneira geral, necessitam de reforço de suas propriedades. Isto é geralmente conseguido com a adição de cargas reforçadoras, como negro de fumo, sílica, dentre outros.

4.14 Problemas básicos de polimerização em emulsão

Os principais problemas relacionados ao mecanismo e à cinética da polimerização em emulsão envolvem a compreensão dos processos pelos quais as partículas de látex se formam e crescem. Isso inclui a evolução do tamanho de partícula (ou o número de partículas) e a distribuição de tamanhos de partícula, o desenvolvimento da massa molar e a distribuição de massa molar, o perfil da velocidade de polimerização durante o curso total da reação e como são influenciados pelos parâmetros básicos da polimerização, tais como tipo de monômero(s), tipo e concentração de surfatante(s), tipo e concentração de iniciador, temperatura e modo e velocidade de adição de monômero.

Considerando que a polimerização em emulsão é uma poliadição via radicais livres, todas as etapas cinéticas (iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia) são aplicáveis para descrever a velocidade global de polimerização e o desenvolvimento da massa molar do látex. Contudo, a natureza heterogênea da polimerização adiciona alguns complicadores devido à partição dos diversos componentes entre as diferentes fases (fase micelar, fase aquosa, fase gotícula de monômero e fase partícula polimérica). Essa partição dos ingredientes leva à possibilidade de que a polimerização possa ocorrer em todas as fases, nos estágios

iniciais da polimerização e, em seguida, se desloca para duas fases, denominadas fase aquosa e fase partícula, nos estágios finais, após o desaparecimento das gotículas de monômero (LOVELL *et al.*, 1997).

4.14.1 Formação de partícula

Os três principais mecanismos têm sido propostos para a formação das partículas na polimerização em emulsão: nucleação micelar, homogênea e da gotícula.

Na nucleação micelar, os radicais provenientes do iniciador, gerados na fase aquosa, entram nas micelas de surfatante inchadas com monômero (micelas ativas), como radicais simples ou oligo-radicaís, e iniciam a polimerização, formando partículas de polímero inchadas com monômero, que crescem por meio da reação de propagação. Geralmente, apenas uma de 100 a 1000 micelas captura o radical e se torna uma partícula de polímero. Micelas que não são ativas liberam surfatante e moléculas de monômero para as partículas em crescimento. A nucleação de partícula termina com o desaparecimento das micelas, após o qual, o número de partículas geralmente permanece constante. Entretanto, em alguns casos, pode decrescer devido à quantidade insuficiente de surfatante para manter a estabilidade coloidal ou pode aumentar ligeiramente nos estágios finais da polimerização devido à desorção de moléculas de surfatante da superfície das partículas, ocasionando geração de novas partículas. As gotículas de monômero, que são relativamente grandes (1 a 10 μ m de diâmetro), servem como reservatórios, alimentando as partículas em crescimento com monômero por meio da difusão através da fase aquosa, até desaparecem a, aproximadamente, 30 a 40% de conversão.

Na nucleação homogênea, os radicais gerados na fase aquosa se propagam por adição de monômero para formar oligômeros solúveis em água até alcançarem o limite de solubilidade na fase aquosa e precipitam. Os radicais oligoméricos precipitados formam as partículas primárias que adsorvem as moléculas de surfatante levando à estabilização, e absorvem monômeros, possibilitando a propagação adicional e crescimento. Essas partículas primárias podem persistir ou coalescer com elas mesmas ou com partículas em crescimento estáveis. Desse modo, o perfil do desenvolvimento do tamanho de partícula (e número) durante o

curso da polimerização e o tamanho final de partícula (e número) são determinados pela quantidade de surfatante e sua eficácia em estabilizar as partículas primárias e em crescimento.

Na nucleação da gotícula, os radicais gerados na fase aquosa entram nas gotículas de monômero emulsionados ou nos oligo-radicaís e se propagam para formar as partículas poliméricas. A estabilidade coloidal deve-se à adsorção de moléculas de surfatante nas superfícies das gotículas de monômero e das partículas de polímero em crescimento. Esse mecanismo é considerado predominante nas polimerizações em miniemulsão e microemulsão, onde as gotículas de tamanho pequeno competem efetivamente pelos radicais. Esses sistemas requerem o uso de um cosurfatante, além do surfatante principal. Nos sistemas de miniemulsão, o cosurfatante (ex.: hexadecano ou álcool cetílico) deve ter uma massa molar baixa e, simultaneamente, uma solubilidade em água baixa. Para sistemas de microemulsão, o cosurfatante é geralmente um álcool de baixa massa molar, tal como pentanol ou hexanol. Na polimerização em miniemulsão, apenas uma, de aproximadamente vinte gotículas, captura um radical para se tornar uma partícula polimérica. As outras servem como reservatórios de monômero para alimentar as partículas em crescimento. Nas polimerizações em microemulsão, o desenvolvimento do tamanho de partícula envolve as reações de propagação e agregação limitada das partículas em crescimento (LOVELL *et al.*, 1997).

4.14.2 Contribuições dos diferentes mecanismos de nucleação para formação de partículas

Nas polimerizações em emulsão convencionais, os três mecanismos de formação de partículas descritos acima podem, em princípio, acontecer simultaneamente. Entretanto, suas contribuições relativas para a formação de partículas podem variar consideravelmente. Tipicamente, um mecanismo domina a formação de partículas, dependendo da concentração de surfatante, da solubilidade do monômero na fase aquosa e das gotículas de monômero. Por exemplo, a nucleação micelar é considerada um mecanismo de nucleação primária, para monômeros com solubilidades em água relativamente baixas ($[M]_{aq} < 15 \text{ mmol.dm}^{-3}$). Por outro lado, a nucleação homogênea é considerada um mecanismo de

nucleação primária de formação de partículas para monômeros com solubilidades em água relativamente altas ($[M]_{aq} > 170 \text{ mmol.dm}^{-3}$). A nucleação homogênea também é o mecanismo proposto como primário para a formação de partículas em sistemas onde a concentração de surfatante está abaixo da CMC (concentração micelar crítica) e em sistemas de polimerização em emulsão isenta de surfatante. Neste último sistema, a estabilização das partículas primárias e o crescimento das partículas são atribuídos à presença de grupos iônicos (tais como sulfato) derivados de fragmentos de iniciador, na superfície das partículas, que levam à estabilização eletrostática dessas partículas. A formação de partículas pelo mecanismo de nucleação de gotícula é considerada insignificante nas polimerizações em emulsão convencionais. Contudo, quando as gotículas estão em escala de tamanho submicron, tais como nos sistemas miniemulsão ou microemulsão, elas se tornam as fontes primárias de formação de partículas. Nucleação de gotículas domina os sistemas de miniemulsão, compreendendo monômeros ou macromonômeros com solubilidades em água extremamente baixas. ($< 1 \text{ mmol.dm}^{-3}$) (LOVELL *et al.*, 1997).

4.14.3 Aumento simultâneo na velocidade de polimerização e massa molar

Um dos mais importantes efeitos da heterogeneidade do processo de polimerização em emulsão é o alto nível de segregação de radicais dentro do sistema de polimerização, denominado partícula de polímero inchada com monômero. O número de locais de polimerização está na mesma ordem de grandeza do número de radicais gerados sobre uma ampla faixa de temperaturas e concentrações de iniciador, o que faz com que aumente, simultaneamente, a velocidade de polimerização e a massa molar do polímero. Esse é o aspecto chave da polimerização em emulsão, que a distingue de outras técnicas de polimerização, tais como massa, solução ou suspensão. Nestes processos, qualquer tentativa de aumentar a velocidade de polimerização, leva a uma redução da massa molar. Isso é ilustrado quando se comparam as expressões gerais da velocidade de polimerização instantânea (R_p) e do grau de polimerização numérico médio da polimerização em emulsão (X_n) com os das demais polimerizações (massa, solução

e suspensão). Para a polimerização em emulsão, essas quantidades são expressas pelas equações (a) e (b):

$$R_p = k_p[M]nN/NA \quad (a)$$

$$X_n = k_p[M]nN/R_i \quad (b)$$

Onde k_p é a constante de propagação, $[M]$ a concentração de monômero nas partículas, n é o número médio de radicais por partícula, N o número de partículas de látex por unidade de volume, R_i a velocidade de geração de radicais, e NA a constante de Avogadro.

Para as polimerizações em massa, solução ou suspensão:

$$R_p = k_p[M](R_i/2k_t)^{1/2} \quad (c)$$

$$X_n = k_p[M](2/R_ikt)^{1/2} \quad (d)$$

Onde k_t é a constante de terminação. As equações (a) e (b) mostram que tanto a velocidade de polimerização quanto a massa molar podem ser aumentadas simultaneamente, em uma polimerização em emulsão, pelo aumento do número de partículas, N , sob uma velocidade de iniciação constante. Isso é conseguido pelo aumento da concentração de surfatante. A velocidade de polimerização pode também aumentar por meio do aumento da velocidade de iniciação nas polimerizações em massa, solução ou suspensão. Entretanto, isso leva a uma redução da massa molar como mostrado pela Equação d.

Outra característica importante da polimerização em emulsão é o número médio de radicais por partícula, n , nas equações (a) e (b). Esse é um parâmetro chave para determinar os perfis de velocidade de polimerização e massa molar durante o curso da reação. Esse número é função da velocidade de geração de radicais, do número de partículas de polímero, da eficiência de entrada de radicais nas partículas, da saída de radicais (desorção) e das reações de terminação. O número médio de radicais por partícula não é uma constante durante todo o processo de polimerização. O seu valor é determinado pelos fatores acima citados e

é afetado pela extensão da solubilidade do monômero em água (LOVELL *et al.*, 1997).

4.15 Sistema de Gestão Ambiental

O Sistema de Gestão Ambiental (SGA) é um processo voltado a resolver, mitigar e prevenir os problemas de caráter ambiental, com o objetivo de desenvolvimento sustentável (PESSOA, 2007).

Segundo a Norma Brasileira ISO 14.001, o SGA é definido como sendo a parte do sistema de gestão que compreende a estrutura organizacional, as responsabilidades, as práticas, os procedimentos, os processos e recurso para aplicar, elaborar, revisar e manter a política ambiental da empresa.

A implantação de Sistema de Gestão Ambiental em uma empresa garante a redução da carga poluidora gerada, porque envolve a revisão do processo produtivo com vistas à melhoria contínua do desempenho ambiental da organização, resultando em redução do consumo de matéria-prima e insumos e das emissões de poluentes e resíduos. A certificação desses sistemas é um mecanismo que permite que se formalize a internalização do sistema e dos instrumentos previstos na política ambiental da organização (PESSOA, 2007).

A consolidação de um SGA se inicia com o atendimento à legislação e requisitos que permitam avaliar o desempenho ambiental de todas as atividades que possam afetar o meio ambiente, se estendendo à escolha das melhores técnicas e alocação de recursos humanos e financeiros (PESSOA, 2007).

Os benefícios da implantação de um sistema de gestão ambiental são listados a seguir:

- ✓ Redução de Custos (economia de matéria-prima, aumento da produtividade, redução do consumo de energia, redução de dejetos);
- ✓ Melhoria da Competitividade da Empresa (melhoria da imagem da empresa frente a opinião pública, conquista de novos clientes e mercados, melhoria do posicionamento no mercado);
- ✓ Melhoria da Organização Interna na Empresa (motivação dos empregados, melhoria da qualificação dos empregados);

- ✓ Redução de Riscos (diminuição de risco de processos legais contra a empresa; diminuição do custo de seguros; aumento do limite de crédito, diminuição das exigências para aprovação de projetos; análise de erros na empresa) (PESSOA, 2007).

Segundo Bruns (2007), a gestão ambiental visa ordenar as atividades humanas para que estas originem o menor impacto possível sobre o meio. Esta organização vai desde a escolha das melhores técnicas até o cumprimento da legislação e a alocação correta de recursos humanos e financeiros.

Segundo a abordagem da ISO 14001:2004 a necessidade de uma normatização ambiental se deve à grande preocupação das organizações em apresentar um desempenho ambiental correto dentro do atual contexto de legislações exigentes, desenvolvimento de políticas econômicas, e de uma crescente preocupação expressa pelas partes interessadas em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável.

A Confederação Nacional da Indústria (CNI), conjuntamente com as Federações de Indústria do País, promoveram mais um estudo especial voltado à Gestão Ambiental. Da mesma forma que em 2005 e em 2007, foram, ao final do 1º trimestre de 2010, investigadas algumas questões sobre programas de Gestão Ambiental; razões para adoção de procedimentos gerenciais voltados à gestão ambiental; avaliação a respeito do trabalho do Sistema Indústria na área ambiental; os incentivos à Gestão Ambiental; bem como os investimentos previstos à proteção do meio ambiente em 2010.

A Tabela 3 mostra as principais razões para adotar procedimentos à gestão ambiental. Vale ressaltar, antes de apresentar os resultados, que, de certa forma, a adoção de procedimentos gerenciais para a questão do meio ambiente tem tido frequente utilização no âmbito industrial. Neste contexto, detectou-se que, no Brasil, 70,0% dos empresários adotam procedimentos gerenciais associados à Gestão Ambiental em suas empresas (Sondagem Industrial CNI/FIEPE, 2010).

Os setores de Bebidas (91,7%), Farmacêutico (85,7%), Química (84,7%), Produtos Alimentares (84,2%), Minerais Não-Metálicos (82,5%), Madeira (82,1%) e Material de Transporte (81%) destacaram-se como os que mais implementaram medidas gerenciais associadas à gestão ambiental. O setor de Vestuário e Calçados

foi o que apresentou o menor índice de atuação relacionada à gestão ambiental (58,8%).

Tabela 3 – Relação das principais razões para adotar procedimentos gerenciais associados à gestão ambiental³

PRINCIPAIS RAZÕES	BRASIL		
	4º Trim/05	1º Trim/07	1º Trim/10
Atender regulamento ambiental	60,3	58,1	66,6
Atender exigência para licenciamento	53,6	51,4	77,7
Melhorar a imagem perante a sociedade	20,4	20,4	78,6
Conformidade com a política social da Empresa	50,5	51,6	65,8
Reduzir custos dos processos industriais	16,7	19,3	55,3
Atender consumidor com preocupações ambientais	19,9	24,4	27,9
Melhorar a qualidade dos produtos	16,4	17,7	37,7
Atender a demanda dos acionistas	-	-	11,8
Atender reivindicações da comunidade	10,1	10,2	10,1
Aumentar competitividade das exportações	6,2	6,2	9,3
Atender exigência de instituições financeiras ou de fomento	4,9	6,6	14,3
Atender demanda do Ministério Público	-	-	7,0
Atender pressão de ONG ambientalista	3,5	2,2	0,6
Cumprir ordem judicial	-	-	2,1
Outros	2,3	0,9	0,0

Fonte: Adaptado da Sondagem Industrial CNI/FIEPE

De acordo com a pesquisa, na avaliação nacional, a principal razão para o empresário adotar qualquer tipo de procedimento voltado à questão da gestão ambiental é o regulamento ambiental. Seguindo na análise e fazendo um contraponto com os resultados de anos anteriores, vê-se que as exigências quanto ao licenciamento também permanecem sendo questão importante. Há que se destacar ainda o ganho de importância, na visão dos empresários, das questões de

³ Questão múltipla escolha, pode não totalizar 100% - frequência de citação - %.

melhoria da imagem da empresa e a inclusão dos itens de gestão ambiental na política social da empresa. Estes dois procedimentos gerenciais obtiveram ganho expressivo em frequência de citação em 05 anos.

Em relação aos investimentos na Gestão Ambiental nas indústrias (Tabela 4), em 2009, apenas 18,0% das empresas afirmaram não ter investido em Gestão Ambiental. Para as empresas, no âmbito nacional, que informaram ter destinado investimentos para a Gestão Ambiental em 2009, 65% destas reverteram até 4% do total dos investimentos para tal questão.

Tabela 4 - Proporção do total de investimentos da empresa na gestão ambiental

INVESTIMENTOS	BRASIL 1º Trim/10	
	Realizados em 2009	Previstos para o ano de 2010
0%	17,9	15,7
Acima de 0 até 1%	24,3	18,6
Acima de 1 até 2%	22,5	22,2
Acima de 2 até 4%	18,4	20,2
Acima de 4 até 10%	11,0	15,3
Acima de 10 até 20%	3,7	5,6
Acima de 20%	2,2	2,4
TOTAL	100,0	100,0

Fonte: Adaptado da Sondagem Industrial CNI/FIEPE

4.16 Passivo Ambiental

O passivo ambiental representa os danos causados ao meio ambiente, representando, assim, a obrigação, a responsabilidade social da empresa com aspectos ambientais.

Uma empresa tem Passivo Ambiental quando ela agride, de algum modo e/ou ação, o meio ambiente, e não dispõe de nenhum projeto para sua recuperação, aprovado oficialmente ou de sua própria decisão (KRAEMER, 2002).

Passivo Ambiental representa toda e qualquer obrigação de curto e longo prazo, destinadas única e exclusivamente a promover investimentos em prol de

ações relacionadas à extinção ou amenização dos danos causados ao meio ambiente, inclusive percentual do lucro do exercício, com destinação compulsória, direcionado a investimentos na área ambiental.

Pelo que se tem observado nas grandes reorganizações societárias, o montante das obrigações de reparação de danos ao meio ambiente tem efeito significativo sobre as negociações, causando sérios prejuízos ao comprador quando não detectadas no ato da negociação (KRAEMER, 2002).

Os Passivos Ambientais, conforme Ribeiro & Gratão (2000), ficaram amplamente conhecidos pela sua conotação mais negativa, ou seja, as empresas que o possuem agrediram significativamente o meio ambiente e, dessa forma, têm que pagar vultosas quantias a título de indenização de terceiros, de multas e para a recuperação de áreas danificadas.

O IBRACON, segundo NPA 11 - Balanço e Ecologia conceituam o Passivo Ambiental como toda agressão que se praticou/pratica contra o meio ambiente e consiste no valor dos investimentos necessários para reabilitá-lo, bem como multas e indenizações em potencial.

Em termos contábeis, passivo, vem a ser as obrigações das empresas com terceiros, sendo que tais obrigações, mesmo sem uma cobrança formal ou legal, devem ser reconhecidas (Ambiente Brasil, 2007).

O passivo ambiental representa os danos causados ao meio ambiente, representando, assim, a obrigação, a responsabilidade social da empresa com aspectos ambientais (Ambiente Brasil, 2007).

Para evitar a geração de passivo é necessária a atuação dos responsáveis ambientais diretamente no processo produtivo participando ativamente do desenvolvimento de novos produtos e processos com o objetivo de identificar os aspectos e impactos ambientais e prever como serão tratados e quais os custos para isto.

4.17 Série ISO

Apesar da preocupação do homem nos primórdios da civilização, foi somente apenas em meados do século passado que o ser humano iniciou um processo de conscientização da importância da sua relação com o meio ambiente, quando

começaram a se tornar perceptíveis os primeiros sinais de degradação ambiental, com marcas da irreversibilidade (CAVALCANTI, 1999).

A International Organization for Standardization – ISO - é uma organização não governamental com sede em Genebra/Suíça e é responsável pela elaboração e aplicação dos padrões internacionais de qualidade, certificando empresas dos setores comerciais, industriais e tecnológicos. Esta organização iniciou na década de 80 a elaboração do que se chamou norma sistêmica para qualidade. Essas normas (Figura 4) são genéricas, não se prendem a um produto ou um setor em particular, mas tratam da avaliação do processo produtivo como um todo, recebendo a denominação série ISO 9000 (CICCO, 1995).



Figura 4: Diagrama de blocos - Estrutura Organizacional da ISO para Comitê Técnico Ambiental.

Fonte: Adaptado de Cicco, 1995.

As normas da série ISO 9000 não tratam da qualidade de produtos, mas asseguram a estabilidade do seu processo de produção. A título de ilustração, pode-se dizer que o certificado ISO 9000 não garante que o vinho de uma determinada vinícola seja mais saboroso que o da outra não certificada, entretanto, garantirá a manutenção de suas características (BUENO, 1995).

Na década de 60, o meio ambiente era tratado como algo a ser defendido – havia ênfase no termo preservação – as instituições que lidavam com o meio

ambiente eram organizadas em módulos que se destinavam a conservar a natureza, o bem, e a combater a poluição, o mal (MAIA, 1995).

A preocupação com o desempenho ambiental das organizações deu origem na década de 90, precisamente em junho de 1991, na Grã Bretanha, a emissão da minuta da norma BS 7750 (Sistema de Gestão Ambiental), ganhando adesão de vários países, pela qualidade do seu conteúdo. Foi a primeira norma ambiental do mundo com intuito de encorajar as organizações públicas e privadas, a desenvolver, implementar e manter sistemas de gestão ambiental.

A pressão de mercado, leis, regulamentos, acordos, foram os mecanismos que contribuíram para a criação de uma norma que padronizasse um Sistema de Gestão Ambiental, visando unificar as diversas metodologias existentes de gerenciamento ambiental (REIS, 1995).

Em março de 1993, a ISO criou o Comitê Técnico 207 (TC-07) que passou a ser responsável pelo desenvolvimento de normas internacionais e serviços correlatos no campo das ferramentas e sistemas de gerenciamento ambiental. Sendo que a série de normas ISO 14.000 apresenta um vasto conjunto de métodos analíticos de amostragem e teste, destinado a lidar com desafios ambientais específicos. Contudo, para que uma determinada organização possa se candidatar a uma certificação ISO 14.000, deve implementar um Sistema de Gestão Ambiental, revendo e avaliando de forma periódica as suas atividades em termos de impacto ambiental. É apresentada na Tabela 5, a Coletânea de Normas da Série ISO 14000 que dispõe de informações claras as quais se destina.

Tabela 5: Normas Série ISO 14000

Número	Identificação
ISO - 14.001	Sistema de Gestão Ambiental - Especificações com diretrizes para uso.
ISO - 14.004	Sistema de Gestão Ambiental - Diretrizes gerais sobre princípios, sistemas e técnicas de apoio.
ISO - 14.040	Análise de ciclo de vida - Princípios gerais e diretrizes.
ISO - 14.050	Vocabulário de gestão ambiental.
ISO GUIDE 64	Guia para inclusão de aspectos ambientais nas normas de produtos.
ISO - 14.015	Diretrizes para auditoria ambiental - Diretrizes para avaliação de locais e entidades.
ISO - 14.020	Rotulagem ambiental e declarações - Princípios básicos.
ISO - 14.024	Rotulagem ambiental e declarações - Rótulos ambientais TIPO I - Princípios e procedimentos.
ISO - 14.025	Rotulagem ambiental e declarações - Rótulos ambientais TIPO III - Princípios e procedimentos.
ISO - 14.031	Avaliação de performance ambiental.
ISO - 14.041	Análise de ciclo de vida - Análise de inventários.
ISO - 14.042	Análise de ciclo de vida - Avaliação de impactos.
ISO - 14.049	Exemplos para aplicação da ISO 14.041.

Fonte: Adaptado de Almeida, J. R. de. *et al.* Planejamento ambiental, 2000.

O Sistema de Gestão Ambiental, conforme as normas ISO 14.001 e ISO 14.004, prevê a adoção de ações preventivas e corretivas à ocorrência de impactos adversos ao meio ambiente. Trata-se de assumir posturas proativas e criativas com relação às questões ambientais (ALMEIDA, 2000).

4.18 Auditoria ambiental e a importância da série ISO 14001

O funcionamento precário dos equipamentos, a menor vida útil e manutenção das instalações, o destino incerto dos resíduos gerados nas Unidades Industriais, os riscos para a saúde e o aumento dos prêmios de seguros são consequências da falta ou pouco controle do impacto ambiental das operações. Neste caso, a auditoria ambiental passa a ser uma ferramenta importante que deve ser usada pelas

empresas para controlar a observância a critérios e medidas estipulados com o objetivo de evitar a degradação ambiental.

Segundo ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), a Norma NBR ISO 19.011 – Diretrizes para Auditorias de Sistema de Gestão da Qualidade e/ou Ambiental – Princípios – define Auditoria Ambiental da seguinte forma: é uma ferramenta eficaz e confiável em apoio a políticas de gestão e controles, fornecendo informações sobre as quais uma organização pode agir para melhorar seu desempenho. A aderência a estes princípios é um pré-requisito para se fornecer conclusões de auditoria que são relevantes e suficientes, e para permitir que auditores que trabalhem independentemente entre si cheguem a conclusões semelhantes em circunstâncias semelhantes.

A auditoria ambiental fornece à empresa uma maior visão das questões ligadas ao processo industrial, aos seus trabalhadores e a terceiros. Identifica áreas de risco e problemas de infração ou desvio no cumprimento das normas padronizadas, apontando tanto os pontos fortes quanto os fracos. Com isso, encoraja os gerentes à promoção de melhoramentos contínuos, como o uso de tecnologias limpas, identificação dos problemas perigosos e riscos e utilização prudente de recursos (LA ROVERE, 2000).

A opção de se iniciar um processo de auditoria ambiental pode ser em função de algumas necessidades, tais como: auditoria do sistema de gestão ambiental, que corresponde a um instrumento de controle do sistema de gestão implementado pela empresa; auditoria de certificação ambiental, que visa à verificação da adequação do sistema de gestão ambiental da empresa com os requisitos da empresa certificadora; auditoria de conformidade, que é realizada para verificar a conformidade dos padrões ambientais da empresa com a legislação, regulamentos ou norma aplicável e vigente em sua localidade; auditoria de fusão ou aquisição (Diligência Devida), que é aplicada sempre que uma empresa estiver prestes a assumir problemas ambientais ocultos que poderiam expô-la a uma responsabilidade ou ação judiciais futuras; auditoria de decommissioning (Paralisação), que é aplicada antes do encerramento das atividades de uma Unidade Industrial quando na possibilidade de ocorrência de dano ao meio ambiente e a população próxima.

A Tabela 6 mostra as etapas de uma auditoria ambiental, que podem variar em função do seu objetivo, escopo e cliente. Entretanto, os procedimentos a serem seguidos na sua aplicação se assemelham, guardando características com as demais auditorias, quer seja contábil, operacional, qualidade de processo produtivo, geração de resíduos entre outros (D'AVIGNON, 1996).

Tabela 6: Etapas de uma auditoria ambiental

Etapas	Procedimentos
Pré-Auditoria (Planejamento)	<ul style="list-style-type: none"> # Definição do objetivo da auditoria. Trata-se de uma reunião entre o auditor e o cliente onde são definidos a Unidade a ser auditada, confirmação das datas e dos recursos técnicos disponíveis. # Formação da Equipe de auditores. # Coleta de informações, ou seja, discussão do escopo, revisão da auditoria anterior, estudo do Processo Industrial e de procedimentos. # Elaboração do plano de auditoria onde deve constar da identificação dos tópicos prioritários, preparação dos protocolos, <i>check-list</i>, guias e alocação de recursos (humanos e materiais).
Auditoria (Trabalho de campo)	<ul style="list-style-type: none"> # Compreensão do sistema de gestão. Há necessidade de reunião de abertura, inspeção de área acompanhada pelo auditado, questionário de controles, entrevistas e revisão das práticas e procedimentos. # Verificação do sistema de gestão, ou seja, verificação das conformidades e não conformidades dos sistemas de gestão, verificação dos riscos inerentes e verificação dos controles inerentes. # Coleta de evidências para avaliação e verificação, além da revisão das documentações e procedimentos. # Relatório das descobertas da auditoria.
Pós-Auditoria (Conclusão)	<ul style="list-style-type: none"> # Preparação e distribuição de minuta do relatório. # Revisão da minuta do relatório. # Elaboração e distribuição do relatório final. # Desenvolvimento do plano de ação, constando de propostas de ação corretiva, definição de responsabilidades pela execução do plano de ação e definição dos prazos para execução. # Acompanhamento do plano de ação.

Fonte: Adaptado de La Rovere, 2000

No estudo da ISO 14.001, podemos observar algumas etapas a serem seguidas dentro do Sistema de Gestão Ambiental, que são: estabelecimento de uma política ambiental adequada à sua realidade, planejamento, implementação e operação, ações preventivas e corretivas, auditoria e revisão gerencial para assegurar que a política ambiental seja cumprida e adequada, ter capacidade técnica para se adaptar às mudanças que o mercado exige. Depois de ser apresentado o pedido de certificação, e considerando que ela é concedida, o percurso da gestão ambiental não termina. Anualmente, realizam-se auditorias de acompanhamento, para efeitos de manutenção da certificação, e auditorias de renovação, feitas de três em três anos. É de interesse da entidade certificada garantir a conformidade com determinados padrões de gestão dos sistemas ambientais, que ajudam a criar práticas mais sólidas de proteção ambiental e a garantir a sua continuidade.

Segundo ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), a Norma NBR ISO 14.001:2004 especifica os requisitos para que um sistema da gestão ambiental capacite uma organização a desenvolver e implementar políticas e objetivos que levem em consideração requisitos legais e informações sobre aspectos ambientais significativos. Pretende-se que se aplique a todos os tipos e portes de organizações e para adequar-se a diferentes condições geográficas, culturais e sociais. O sucesso do sistema depende do comprometimento de todos os níveis e funções e especialmente da alta administração. Um sistema deste tipo permite a uma organização desenvolver uma política ambiental, estabelecer objetivos e processos para atingir os comprometerimentos da política, agir, conforme necessário, para melhorar seu desempenho e demonstrar a conformidade do sistema com os requisitos desta Norma. A finalidade geral desta Norma é equilibrar a proteção ambiental e a prevenção de poluição com as necessidades socioeconômicas. Deve-se notar que muitos desses requisitos podem ser abordados simultaneamente ou reapreciados a qualquer momento.

Se, por um lado, é maior a sensibilidade dos consumidores com relação à proteção ambiental e ao impacto do funcionamento das empresas, em relação ao ambiente, por outro lado, a própria entidade certificada pode otimizar os seus processos, reduzindo os custos de desperdício, de distribuição, de consumo de

energia e materiais, ao mesmo tempo em que melhoram a sua imagem junto aos clientes, investidores, fornecedores e entidades regulamentadoras.

4.19 Gerenciamento de resíduos sólidos

O gerenciamento de resíduos sólidos se insere no sistema de gestão ambiental da empresa, correspondendo à etapa relativa ao planejamento e à implementação de ações quanto ao manejo dos resíduos gerados, considerando o cumprimento da legislação e da política da empresa, além de aspectos relacionados com a atribuição de responsabilidades, a disponibilidade de tempo e a demanda de recursos financeiros e humanos (GUSMÃO 2003).

Segundo Gusmão (2003), a proposta para o gerenciamento segue a hierarquia definida abaixo:

- Prevenção da geração – busca por resíduo “zero”;
- Redução da quantidade de resíduos e da sua periculosidade;
- Reaproveitamento, considerado em suas duas dimensões: reutilização e reciclagem;
- Destinação segura, de forma ambientalmente compatível, por tratamento;
- Destinação segura, de forma ambientalmente compatível, por tratamento ou disposição final.

A FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente possui um programa de Controle de Resíduos, onde se torna obrigatório o levantamento periódico de sua geração, devendo contemplar os vários tipos gerados, quantidade caracterização e destino final. Para isso deve ser utilizado o formulário que consta da resolução do CONAMA 313, de 29/10/02.

O INEA (Instituto Estadual do Ambiente) exige que seja utilizado o sistema de Manifesto de Resíduos, que é um instrumento de controle que permite conhecer e controlar a forma de destinação dada pelo gerador, transportador e receptor de resíduos (DZ-1310.R-7, Sistema de Manifesto de Resíduos).

4.19.1 Classificação

Segundo a NBR 10.004 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) os resíduos sólidos são definidos como: resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, e de serviços. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes dos sistemas de tratamentos de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas economicamente inviáveis, em face da melhor tecnologia disponível.

Em relação aos impactos ambientais causados por resíduos sólidos, seu lançamento ou disposição final indevidos pode acarretar poluição ambiental em diversas esferas (GUSMÃO, 2003):

- ✓ Poluição hídrica, devido à percolação⁴ de líquidos resultantes da degradação de determinados componentes dos resíduos sólidos, da solubilidade e lixiviação⁵ de poluentes em potencial. A contaminação de águas superficiais e subterrâneas é um dos maiores problemas envolvendo resíduos sólidos, poluição ambiental e saúde pública;
- ✓ Poluição atmosférica, pela liberação de gases tóxicos e maus odores;
- ✓ Poluição do solo, pelo descarte inadequado de resíduos sólidos contendo substâncias perigosas, que poderão ser acumuladas pelos vegetais e animais que estiverem em contato com o solo contaminado, e pela percolação de chorume;
- ✓ Poluição visual.

Durante o processo de geração de resíduos é importante a correta segregação, de forma a evitar a mistura de resíduos com características químicas e físicas muito diferentes, visto que a contaminação de um resíduo classe II por um

⁴ A percolação consiste no movimento descendente da água rumo às regiões mais profundas do solo.

⁵ É o processo de extração de uma substância presente em componentes sólidos através da sua dissolução num líquido.

componente que confira uma característica de periculosidade ao mesmo poderá fazer com que a classificação final seja mais penalizante, ou seja, se torne classe I. No entanto para concluir sobre a periculosidade de um resíduo precisam-se analisar os seguintes fatores (ROCCA, 1993):

- ✓ Natureza da toxicidade apresentada pelo resíduo;
- ✓ Concentração do constituinte no resíduo;
- ✓ Potencial que o constituinte tem de migrar do resíduo para o ambiente em condições impróprias de manuseio;
- ✓ Persistência do constituinte ou de qualquer produto tóxico de sua degradação;
- ✓ Potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem em degradar-se em constituintes não perigosos considerando-se a velocidade em que ocorre a sua degradação;
- ✓ Extensão em que o constituinte ou os produtos de sua degradação são capazes de bioacumular nos ecossistemas.

O processo de amostragem do resíduo deve ser feito de forma a garantir que se tenha uma amostra representativa do todo, e isto pode ser difícil, quando se trata de resíduos heterogêneos. Segue abaixo algumas recomendações (ROCCA, 1993):

- ✓ O número de amostras deve ser maior ou igual a quatro;
- ✓ O resíduo deve ser amostrado logo após a sua geração; quando estocado ao ar livre pode ter seus constituintes previamente liberados ao meio ambiente, mascarando o resultado;
- ✓ Resíduos estocados ao ar livre devem ser coletados a profundidades superiores a 15 cm;
- ✓ Sempre que possível as amostras devem ser compostas.

A classificação de resíduos está relacionada com a identificação do processo ou atividade que lhes originou, de suas características e de seus constituintes, além da comparação desses últimos com as listagens da NBR 10.004 de resíduos e substâncias cujo 4 impactos à saúde e ao meio ambiente sejam conhecidos. Vale ressaltar, que a caracterização de um resíduo pode ser dificultada, devido às limitações técnicas laboratoriais.

Os resíduos cuja suas origens não são conhecidas ou que não sejam caracterizados através das listagens deverão ter sua periculosidade avaliada por meio da amostragem e realização de exames e testes em laboratórios padronizados por tais características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) fixou com o propósito de padronizar, em nível nacional, a classificação dos resíduos, um conjunto de normas que caracterizam os resíduos de acordo com a sua periculosidade. São elas:

- NBR 10.004 – Resíduos Sólidos – Classificação;
- NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos – Procedimento;
- NBR 10.006 – Solubilização de Resíduos – Procedimento;
- NBR 10.007 – Amostragem de Resíduos – Procedimento.

De acordo com a Norma da ABNT NBR 10.004 (2004), os resíduos são classificados em:

- a) Resíduos Classe I: perigosos;
- b) Resíduos Classe II: não perigosos: $\left\{ \begin{array}{l} \text{c) Resíduos Classe II A: não inertes.} \\ \text{d) Resíduos Classe II B: inertes} \end{array} \right.$

4.19.2 Resíduos Classe I

Os resíduos ou a mistura de resíduos que, em função das suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, e patogenicidade, podem representar risco à saúde pública, contribuindo para o crescimento dos índices de mortalidade ou ocorrência de doenças e/ ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

4.19.3 Resíduos Classe II

4.19.3.1 Resíduos Classe II A: Não inertes

Apresentam propriedades como solubilidade em água, biodegradabilidade ou combustibilidade, e devido as suas características não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I (perigosos) ou Classe II B (inertes).

4.19.3.2 Resíduos Classe II B: Inertes

São quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa, (NBR 10.007 - amostragem de resíduos) e submetidos a contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme teste de solubilização (NBR 10.006) não tiverem qualquer de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

4.19.4 Minimização de Resíduos

A filosofia básica da eliminação ou redução de resíduos é eliminar o problema na fonte ao invés de empregar onerosas tecnologias de controle e tratamento dos resíduos gerados. Redução de resíduos é a redução ou eliminação de resíduos até o limite permissível característico de cada processo, prioritariamente ao tratamento, estocagem ou disposição (GUSMÃO, 2003).

A minimização da geração de resíduos se constitui numa estratégia importante no gerenciamento de resíduos e se baseia na adoção de técnicas que possibilitem a redução do volume e/ou toxicidade dos resíduos, e, conseqüentemente, da sua carga poluidora (ROCCA, 1993).

A implantação de um programa de redução de resíduos é uma ferramenta fundamental como estratégia de gestão ambiental, e recomendada pela ISO 14.001 através da Prevenção de Poluição.

A hierarquia de gestão de resíduos estabelece a seguinte ordem:

- ✓ Eliminação;
- ✓ Redução;
- ✓ Reciclagem ou reuso;
- ✓ Tratamento;
- ✓ Disposição final (GUSMÃO, 2003).

Um programa de redução de resíduos, segundo Gusmão (2003), compreende três fases: operação, equipamento e processo.

A primeira fase é a que representa menor custo, e para realizá-la é necessário que se tenha bom conhecimento do processo, onde se possa realizar uma análise qualitativa e quantitativa através da realização de balanços de massa e de energia reais, medindo e monitorando todas as correntes de resíduos do processo para que se tenha um diagnóstico dos pontos de geração.

Outra possibilidade é a modificação operacional, ou seja, a identificação de boas práticas, como por exemplo, redução do volume de amostras para análises, otimização do planejamento de produção, redução no volume de água de limpeza de equipamentos, etc. A reciclagem, segundo o autor, também pode ser considerada, caso a solução para eliminação envolva desenvolvimento de novo processo, o que em geral, representa resultado em longo prazo.

Na segunda fase se tem um custo médio, e o enfoque está nos equipamentos, seja através de novos projetos ou de modificações nos equipamentos existentes. No caso de novos projetos é interessante que os mesmos passem por análise de sua interferência no meio ambiente, para evitar a introdução de novas fontes de problemas ambientais.

A terceira fase se refere ao processo propriamente dito, onde os resultados são em longo prazo e requerem maior investimento, já que envolvem estudos detalhados de modificações no processo, reciclagem completa e até reformulação do produto. Também se pode optar por outro enfoque, mais detalhado (ROCCA, 1993), que cita a redução na fonte e a reciclagem como as duas principais maneiras de promover a redução de resíduos.

A redução na fonte implica na alteração dos materiais utilizados, alterações tecnológicas, mudanças de procedimentos e substituição de produtos auxiliares, a substituição de materiais por outros com menos toxicidade, como por exemplo, a troca de solventes clorados por detergentes biodegradáveis inócuos.

A reciclagem é uma forma interessante para a solução de problemas de gerenciamento de resíduos, tanto do ponto de vista empresarial como dos órgãos de proteção ambiental, visto que consiste em reaproveitar internamente ou vender estes resíduos, gerando receita, e na visão dos órgãos de proteção ambiental, é uma maneira de reduzir o consumo dos recursos não renováveis.

A viabilidade de se optar pela reciclagem depende dos custos de transporte do resíduo e de estocagem tanto no ponto de geração como fora, quantidade gerada disponível para reprocessamento e distância entre a geração e a destinação.

4.19.5 Manuseio e Acondicionamento

Segundo FIRJAN (2006) é importante identificar quais serão as formas de manuseio e acondicionamento dos resíduos.

As principais razões para preocuparem-se com esses dois processos em um programa de gerenciamento de resíduos são as seguintes:

- ✓ O manuseio e o acondicionamento corretos dos resíduos possibilitarão a maximização das oportunidades com a reutilização e a reciclagem, já que determinados resíduos podem ficar irre recuperáveis no caso de serem acondicionados de forma incorreta.
- ✓ A separação correta e criteriosa permite o tratamento diferenciado, a racionalização de recursos despendidos e facilita a reciclagem.
- ✓ Caso haja mistura de resíduos de classes diferentes, um resíduo não perigoso pode ser contaminado e tornar-se perigoso, dificultando seu gerenciamento e aumentando os custos a ele associados.
- ✓ Redução de riscos de contaminação do meio ambiente, do trabalhador e da comunidade. É certamente mais vantajoso manusear e acondicionar resíduos de forma adequada do que a recuperação de recursos naturais contaminados, bem como o tratamento de saúde do pessoal envolvido com os resíduos.

Algumas dicas para a separação de resíduos:

- ✓ A separação deve ser realizada no local de origem;

- ✓ Devem ser separados os resíduos que possam gerar condições perigosas quando combinados;
- ✓ Deve-se evitar a mistura de resíduos de classes distintas de periculosidade ou incompatíveis entre si.

A fim de facilitar e padronizar a segregação dos resíduos, a Resolução CONAMA 275/01 orientou as cores que poderão ser utilizadas para a identificação dos diferentes tipos de resíduos.

	Papel / Papelão;
	Plástico;
	Vidro;
	Metal;
	Madeira;
	Resíduos perigosos;
	Resíduos Ambulatoriais e de serviços de saúde;
	Resíduos radioativos;
	Resíduos orgânicos;
	Resíduo geral não reciclável ou misturado, ou contaminado não passível de separação.

O programa de gerenciamento de resíduos deve descrever em detalhes quais serão as formas de manuseio e de armazenamento temporário para cada resíduo gerado. As normas NBR 12235, NBR 11564, NBR 7500 e NBR 11174 contêm as especificações necessárias. São elas:

- NBR 12235/92 - Armazenamento de resíduos sólidos perigosos – procedimento.
- NBR 11564/02 - Embalagem de produtos perigosos - Classes 1, 3, 4, 5, 6, 8 e 9 - Requisitos e métodos de ensaio.
- NBR 7500/09 - Identificação para o transporte terrestre, manuseio, movimentação e armazenamento de produtos.
- NBR 11174/90 - Armazenamento de resíduos classes II A - não inertes e II B - inertes – procedimento.

O armazenamento de resíduos deve atender a alguns critérios como: localização adequada, sinalização, controle operacional, acondicionamento e segregação.

O local a ser utilizado para o armazenamento de resíduos deve ter seu perigo de contaminação ambiental analisado e tomadas ações de minimização, a aceitação da população deve ser maximizada, a ecologia da região não deve ser alterada e o local deve estar de acordo com o zoneamento da região.

O acondicionamento dos resíduos pode ser feito em tambores, containers, tanques ou a granel. No caso do acondicionamento em contêineres é importante que sejam estocados em áreas cobertas, bem ventiladas e sobre base de concreto ou outro material que evite a percolação e lixiviação de substâncias para o solo e/ou águas subterrâneas. Para a sua estocagem deve ser realizada uma análise de compatibilidade química, de forma a prevenir que ocorram reações violentas em caso de derramamento e mistura de diferentes resíduos, assim como o material do tambor ou contêiner deve ser adequado ao tipo de resíduo. Outro ponto importante é a identificação dos recipientes e do local propriamente dito, evitando o acesso de pessoas estranhas e identificando os riscos. A área deve possuir um sistema de drenagem de líquidos contaminados para posterior tratamento.

4.19.6 Tratamento e Disposição Final

Segundo a FIRJAN (2006), os principais métodos de tratamento e disposição final são:

A) Processos Térmicos:

Existe uma grande variedade de técnicas de tratamento baseadas na aplicação de calor aos resíduos, os chamados processos térmicos. Os produtos resultantes do emprego dessas técnicas dependem da quantidade de calor utilizada.

Os processos térmicos mais usuais incluem:

A.1) Incineração:

O processo de incineração utiliza a combustão controlada para degradar termicamente materiais residuais. Os equipamentos envolvidos na incineração garantem fornecimento de oxigênio, turbulência, tempo de residência e temperatura adequados e devem ser equipados com mecanismos de controle de poluição para a remoção dos produtos da combustão incompleta e das emissões de particulados, de SO_x e NO_x.

É necessária a correta disposição dos resíduos sólidos resultantes (cinzas) após a incineração. Quando componentes orgânicos são incinerados, concentrações de metais aumentam nas cinzas e processos de estabilização ou inertização podem ser necessários para evitar a sua liberação para o meio ambiente. As cinzas devem ter sua composição analisada para que seja determinado o melhor método de disposição. Normalmente são utilizados aterros industriais.

Monitoramento Necessário: Emissões atmosféricas, temperatura, tempo, oxigenação, composição das cinzas.

A.2) Co-Processamento:

O co-processamento consiste no reaproveitamento de resíduos nos processos de fabricação de cimento. O resíduo é utilizado como substituto parcial de combustível ou matéria-prima e as cinzas resultantes são incorporadas ao produto final, o que deve ser feito de forma controlada e ambientalmente segura.

O tempo de residência e a temperatura do forno de cimento (normalmente entre 1400 e 1500°C) são adequados para destruir termicamente a matéria orgânica. Esses fornos também devem ter mecanismos de controle de poluição atmosférica para minimizar a emissão de particulados, SO_x e NO_x para a atmosfera.

Esta é uma alternativa de baixo custo frequentemente utilizada para tratamento térmico de grande variedade de resíduos.

Monitoramento Necessário: Emissões atmosféricas, temperatura, tempo, oxigenação.

A.3) Pirólise:

A pirólise consiste na decomposição química do resíduo orgânico por calor na ausência de oxigênio. Os resíduos selecionados devem ser triturados e enviados a um reator pirolítico onde os compostos orgânicos são volatilizados e parcialmente decompostos. Apesar de ser um processo energeticamente autossustentável, visto que o seu balanço energético é positivo (produz mais energia do que consome), é necessário aquecer inicialmente os resíduos utilizando eletricidade, em virtude da falta de oxigênio. A vantagem deste processo é a limitação da produção de particulados.

A pirólise é um processo muito eficiente de destinação final de resíduos sólidos. Porém, por ser ainda custoso no que tange à sua manutenção, necessita de maior aprimoramento tecnológico.

A.4) Plasma:

O plasma é o gás ionizado por meio de temperaturas superiores a 3000°C, tornando-se uma forma especial de material gasoso que conduz eletricidade. A característica de alta energia e temperatura do plasma permite um tempo de reação curto em relação ao incinerador clássico, permitindo uma velocidade de destruição mais alta e a construção de reatores menores.

B) Processos físicos:

Os processos físicos são normalmente empregados como pré-tratamento para que os resíduos sejam posteriormente encaminhados para tratamento e/ou disposição final.

Os processos físicos de tratamento de resíduos englobam: Centrifugação; Separação gravitacional e Redução de partículas.

B.1) Centrifugação

Processo: Processo mecânico de separação de mistura de substâncias de densidades diferentes, pela ação da força centrífuga. Pela variação da velocidade de rotação do equipamento ou de suas dimensões, pode-se aumentar a força centrífuga e com isso diminuir o tempo necessário para a separação dos componentes da mistura.

B.2) Separação Gravitacional

Processo: Técnica de separação que explora as diferenças de densidade entre as fases. A dimensão do equipamento e a eficiência do processo dependem da velocidade de sedimentação dos sólidos, da viscosidade do fluido e da concentração de partículas. Também é empregada na remoção de óleo e para classificação onde partículas de tamanhos diferentes são separadas.

B.3) Redução de Partículas

Processo: Método constituído por processos mecânicos formados por sistemas sequenciais de peneiras e moinhos, montados para reduzir a granulometria do resíduo final ou para manter as características dos produtos finais dentro de limites desejados.

C) Disposição final em aterros:

C.1) Aterro Industrial

Nos Aterros Industriais, os resíduos são confinados em grandes áreas especialmente projetadas para receber os tipos de resíduos que estão sendo dispostos. Existem aterros para resíduos classe I e classe II (classificação segundo a norma NBR 10004), que diferem entre si no sistema de impermeabilização e controle necessário.

Um aterro industrial deve ter as seguintes características:

- ✓ Sistema de drenagem e remoção de líquidos que percolam através dos resíduos;
- ✓ Sistema de tratamento do líquido percolado;
- ✓ Sistema de tratamento de gases que emanam dos resíduos;
- ✓ Monitoramento de águas subterrâneas;
- ✓ Impermeabilização com camadas de argila e material polimérico de alta densidade.

CAPÍTULO V

5. Resultados e Discussão

5.1 Gerenciamento Ambiental de Resíduos

Para o estudo de caso, escolheu-se o gerenciamento ambiental de resíduos de monômeros liberados durante o processo industrial para produção de borracha nitrílica (NBR).

5.1.1 Prevenção da geração de resíduos sólidos

A empresa A produtora de borracha nitrílica ao liberar os resíduos sólidos de monômeros de suas reações segue a filosofia básica da eliminação ou redução de resíduos.

Segundo o programa de redução de resíduos que compreende as três fases (operação, equipamento e processo), a primeira e a segunda fases são realizadas na indústria A, em que todas as correntes de resíduos são monitoradas e diagnosticadas em cada ponto de geração. Vale ressaltar que a empresa em questão realiza projetos para redução de novas fontes de problemas ambientais.

A terceira fase (processo), de acordo com o programa de redução de resíduos, não é realizada na indústria A. Esta fase envolve estudos em pesquisa e desenvolvimento para modificação do processo visando à redução dos resíduos sólidos gerados nas etapas de produção de borracha nitrílica.

5.1.2 Reaproveitamento: reutilização e reciclagem

Na indústria A, os resíduos sólidos gerados não são reaproveitados. As únicas matérias-primas reaproveitadas na fábrica são os monômeros da borracha nitrílica (NBR) não reagidos no processo de polimerização em emulsão. Os monômeros de butadieno e acrilonitrila se encontram no estado líquido no processo de recuperação.

5.1.3 Destinação segura

Na indústria A são empregados o processo físico e o processo térmico. O processo físico serve como pré-tratamento e consiste na utilização de peneiras para remoção dos sólidos com maiores grânulos que posteriormente serão incinerados pelo processo térmico. Os grânulos menores são encaminhados como efluente líquido para tratamento com lodo ativado.

A incineração é realizada por uma empresa terceirizada e as cinzas remanescentes deste processo são encaminhadas para um aterro industrial evitando a sua liberação para o meio ambiente.

5.2 Análise Térmica: Estudo de Caso

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de propriedade química e física de uma substância em função da temperatura ou do tempo. De um modo geral, pode auxiliar nos estudos de decomposição térmica, determinação de umidade, voláteis e teor de cinzas; oxidação térmica, cinética de reação e cristalização, determinação de calor específico, de transição vítrea e outros.

As técnicas de análise térmica mais utilizadas são: Termogravimetria (TG); Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

A termogravimetria (TG) é a medida das variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura. A amostra pode ser aquecida ou resfriada a uma velocidade selecionada ou pode ser mantida isotermicamente a uma temperatura fixa (WENDLANDT, 1986).

A termogravimetria derivada (DTG) é a derivada da curva da TG. Essa derivada auxilia a esclarecer os passos da curva TG. A análise termogravimétrica acoplada com análise diferencial (TGA-DTA simultâneo) em resumo consiste no aquecimento da massa do material em velocidade constante em ligação com uma balança, o que permite o registro das variações de massa em função da temperatura, e detecta também no DTA transformações energéticas, tais como

transformações polimórficas, como a do quartzo-alfa em quartzo-beta, que envolvem transições térmicas.

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica analítica que envolve o aquecimento (ou resfriamento), em condições idênticas de uma amostra e uma referência termicamente inerte e registra qualquer diferença de temperatura que ocorra entre elas. Essa temperatura diferencial é então registrada contra o tempo ou contra a temperatura. Qualquer mudança física ou química que ocorra com a amostra-teste e que envolva evolução de calor causará um aumento de temperatura temporário em relação à referência, dando origem a um pico exotérmico na curva de DTA. O processo acompanhado pela absorção de calor causará uma diminuição temporária de temperatura da amostra-teste em relação à referência, originando um pico endotérmico (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

Para o monitoramento da quantidade, composição de polímeros e outros que poderão ser liberados durante o processo industrial para produção borracha nitrílica (NBR) e estabilidade térmica, utilizou-se resíduo sólido de uma indústria de borracha, o qual foi caracterizado pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). As amostras foram coletadas em um tanque de coagulação, na fase da secagem e como produto final (vulcanizado) de uma empresa A. A coleta de amostras foi realizada segundo a norma ABNT-10.007 (amostragem de resíduos).

A Figura 5 mostra as técnicas TG, DTG e DTA para a amostra de NBR após o processo de coagulação onde podem ser visualizados na curva de Termogravimetria dois estágios de decomposição nas faixas de temperatura de 50-100°C e 360-490°C, com 27% e 73% de decomposição, respectivamente, referentes a evaporação da água e decomposição do polímero.

A curva de DTG mostra cinco estágios de decomposição com 55°C, 110°C, 230°C, 420°C e 460°C, respectivamente, referentes a evaporação da água, solventes, decomposição de aditivos, saída de monômeros e decomposição do polímero.

A curva de Análise Térmica Diferencial mostra dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 60°C e 470°C, respectivamente, referentes a evaporação da água e decomposição do polímero e um evento exotérmico na temperatura de 360°C, referente a oxidação do polímero.

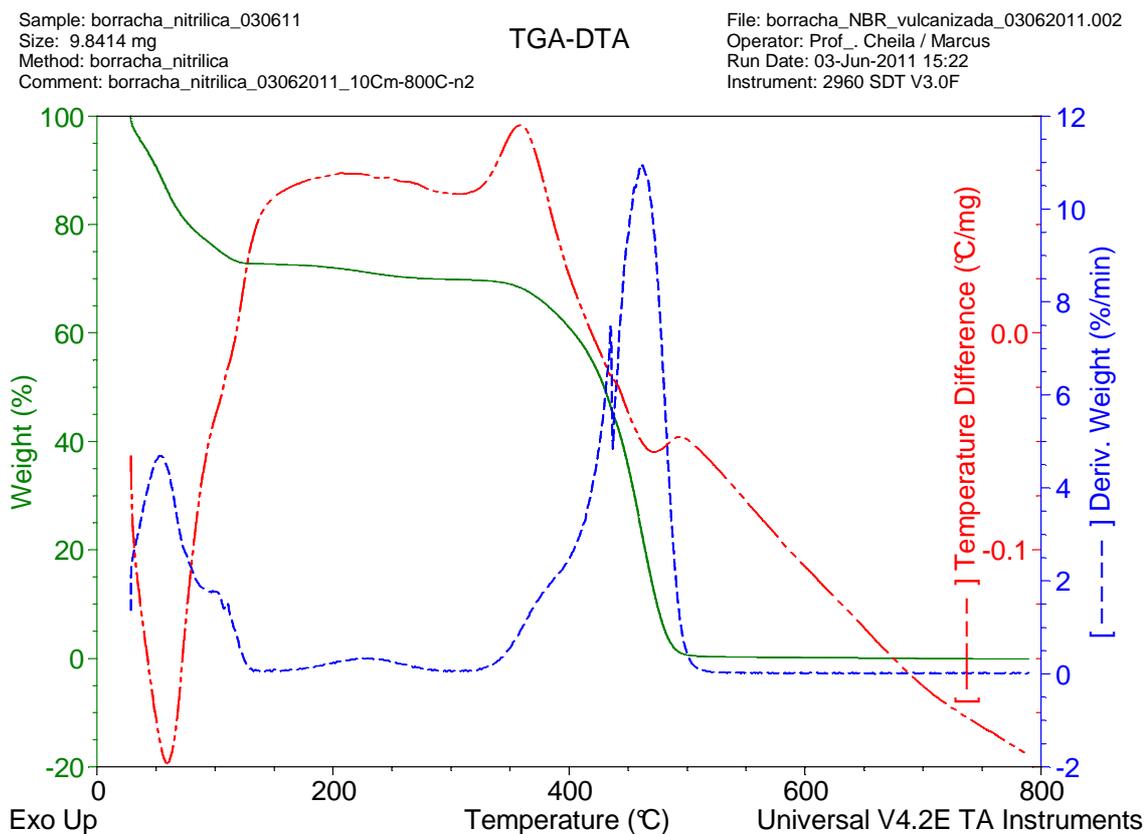


Figura 5 – Curvas TG, DTG e DTA da borracha nitrilica (NBR) na fase de coagulação.

A Figura 6 mostra as técnicas TG, DTG e DTA para a amostra de NBR após o processo de secagem onde pode ser visualizado na curva de Termogravimetria um principal estágio de decomposição na faixa de temperatura de 200-450°C, com 80% de decomposição, referente a decomposição do polímero mostrando 7,5% de resíduo na temperatura de 800°C, referente aos compostos inorgânicos.

A curva de DTG mostra um acentuado e principal estágio de decomposição com velocidade máxima na temperatura de 360°C, referente a decomposição do polímero e um suave evento na temperatura de 70°C.

A curva de Análise Térmica Diferencial mostra dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 40°C e 380°C, respectivamente, referentes a evaporação da água e decomposição do polímero, e um evento exotérmico na temperatura de 320°C, referente a oxidação do polímero.

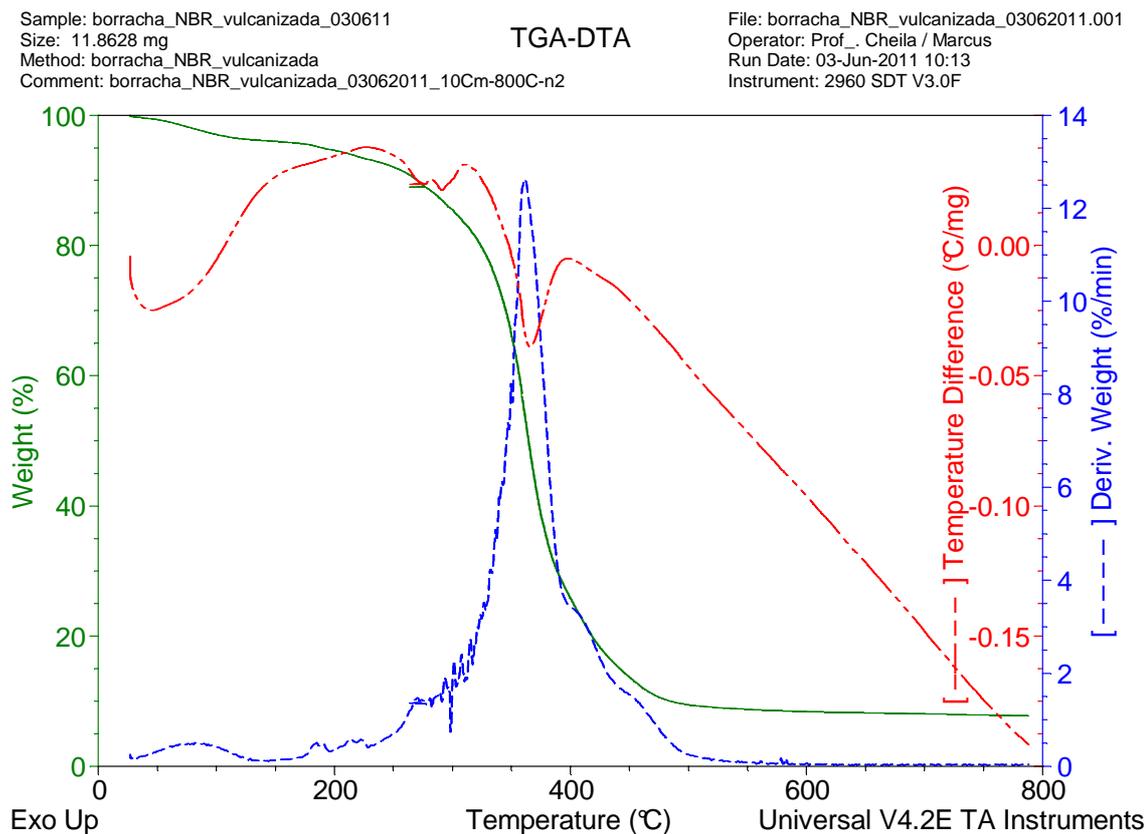


Figura 6 – Curvas TG, DTG e DTA da borracha nitrílica (NBR) na fase de secagem.

A Figura 7 mostra as técnicas TG, DTG e DTA para a amostra de NBR após o processo de vulcanização onde pode ser visualizado na curva de Termogravimetria um principal estágio de decomposição na faixa de temperatura de 350-470°C, com 82% de decomposição, referente a decomposição do polímero mostrando 12% de resíduo na temperatura de 800°C, referente aos compostos inorgânicos.

A curva de DTG mostra um acentuado e principal estágio de decomposição com velocidade máxima na temperatura de 450°C, referente a decomposição do polímero e dois suaves eventos nas temperaturas de 220°C e 750°C.

A curva de Análise Térmica Diferencial mostra cinco eventos endotérmicos nas temperaturas de 50°C, 210°C, 410°C, 460°C e 630°C, referentes a evaporação de solventes, monômeros, butadieno, acrilonitrila e aditivos inorgânicos, respectivamente, e um evento exotérmico na temperatura de 360°C, referente a oxidação do polímero.

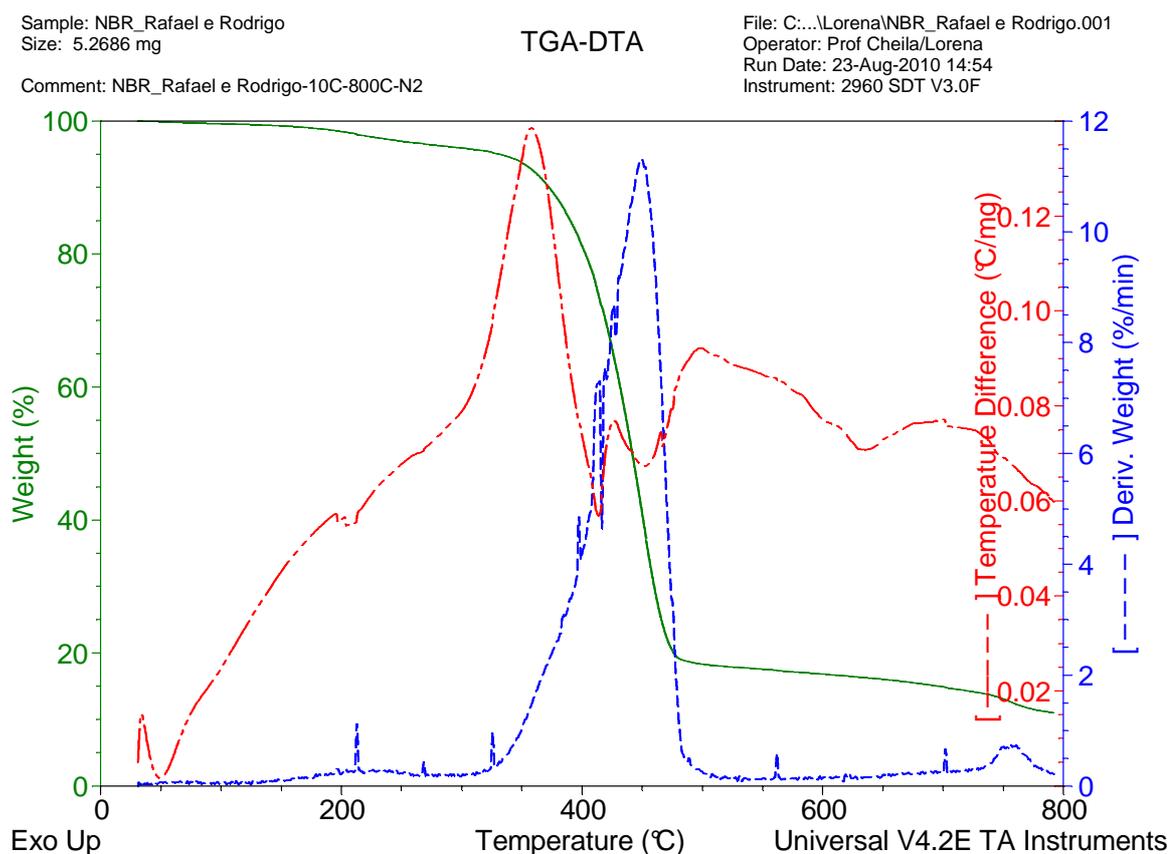


Figura 7 – Curvas TG, DTG e DTA da borracha nitrílica (NBR) como produto final (vulcanizado).

CAPÍTULO VI

6. Considerações finais

- Um gerenciamento de resíduos sólidos segundo a norma ISO 14.001 deve seguir a hierarquia: eliminação, redução, reciclagem ou reuso, tratamento e disposição final com intuito de respeitar o cumprimento da legislação e da política da empresa;
- O estudo de caso industrial deste trabalho mostrou que a implantação de um programa de redução de resíduos é uma ferramenta fundamental com estratégia de gestão ambiental, e recomendada pela ISO 14.001 através da prevenção de poluição.
- Os resíduos sólidos (borracha nitrílica) gerados pela indústria A de borracha são classificados como Resíduo Classe IIB, não perigosos e inertes segundo a norma NBR-10.004 da ABNT.
- A indústria A não segue totalmente o programa de redução de resíduos sólidos, uma vez que a terceira fase (processo) não é realizada. A terceira fase envolve reciclagem, uma forma interessante para solução de problemas de gerenciamento de resíduos, pois consiste em reduzir o consumo dos recursos não renováveis.
- Para o monitoramento da composição e estabilidade térmica do polímero, monômeros e outros durante o processo de produção (coagulação, secagem e vulcanização) de borracha nitrílica foi utilizada a Análise Térmica (TG, DTG e DTA). Pelas curvas de Termogravimetria (TG) foi possível avaliar a quantidade de polímeros que variou de 73 a 82% e a quantidade de resíduos inorgânicos na temperatura de 800°C que variou de zero a 12% no processo de vulcanização, necessitando gerenciamento urgente desse resíduo sólido. Pelos resultados da Termogravimetria Derivada (DTG) foi observado que a velocidade máxima de perda de massa foi na temperatura de 450°C para a amostra de borracha nitrílica vulcanizada. Esta técnica também informou que a borracha nitrílica tem uma composição com seus constituintes apresentando vários estágios de decomposição. A liberação dos monômeros durante as etapas de coagulação, secagem e vulcanização foi principalmente, pelo processo de oxidação antes da decomposição da borracha nitrílica, sendo

mais acentuado na amostra vulcanizada como ilustrado na Análise Térmica Diferencial (DTA).

É desejável e necessário que a preocupação com o gerenciamento adequado dos resíduos industriais seja seriamente considerada por todas as esferas envolvidas, inclusive pelo setor normativo e fiscalizador. Assim sendo, é primordial o desenvolvimento de uma política de gerenciamento de resíduos nas indústrias de borracha no Estado do Rio de Janeiro que garanta opções de destinação e tratamento geograficamente próximas e economicamente viáveis para os resíduos industriais, a fim de permitir que ações integradas proporcionem uma melhoria da situação ora vigente e a diminuição dos riscos associados ao destino inadequado dos resíduos sólidos.

Apesar de todo o avanço que se tem hoje, em relação à conscientização ambiental de empresas e clientes, e mesmo com grandes organizações capazes de realmente investir no Meio Ambiente, o trabalho dentro das empresas ainda não engloba a área ambiental como um colaborador para orientar na melhoria dos processos com a visão ambiental. A área ambiental ainda é vista como um setor à parte que na maioria das vezes somente acarreta em custos e o próprio direcionamento que a área ambiental dá aos seus trabalhos também pode levar a este conceito. Os responsáveis pela gestão ambiental não podem ser meros usuários e operadores da Norma ISO 14001, mas precisam utilizar seus conhecimentos de especialistas em proteger o Meio Ambiente para auxiliar os demais setores das empresas a também compartilharem desta visão para um mundo mais justo.

CAPÍTULO VII

7. Sugestões para trabalho futuro

- ❖ Realizar um estudo minucioso com várias amostras de todas as etapas dos processos de produção de borracha nitrílica;
- ❖ Realizar análises das amostras de NBR POR Análise Térmica (TG/DTG/DSC) acoplada a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para quantificar os monômeros liberados durante os processos de produção;
- ❖ Realizar ensaios de Fluorescência de raios X das cinzas para avaliar a composição dos resíduos inorgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acesso em Outubro de 2010: <http://www.fiepe.org.br/>. – Sondagem Industrial CNI/FIEPE.

Acesso em Novembro de 2010:
http://ambientes.ambientebrasil.com.br/gestao/passivo_ambiental/o_que_e_passivo_ambiental_e_o_que_representa_para_as_empresas.html.

Acesso em Novembro de 2010: <http://www.ambientebrasil.com.br/>.

Acesso em Dezembro de 2010: <http://www.inea.rj.gov.br/index/index.asp>.

Acesso em Março de 2011: <http://www.rubberstudy.com/news-article.aspx?id=5020&b=default.aspx>.

Acesso em Março de 2011: <http://www.agroblog.com.br/borracha-natural/borracha-brasileira-ruma-para-novo-recorde/>. BORRACHA NATURAL – Heiko Rossmann.

ALMEIDA, J.R.; MELLO, C.S.; CAVALCANTI, Y. Gestão Ambiental – Planejamento, Avaliação, Implantação, Operação e Verificação. There Edit. Rio de Janeiro, 2000.

ANDRADE, R. O. B.; TACHIZAWA, T.; CARVALHO, A. B. “Gestão ambiental: enfoque estratégico aplicado ao desenvolvimento sustentável”. São Paulo: Makron Books, 2002.

BILLMEYER, F.W. “Textbook of Polymer Science”, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984.

BLACKLEY D. C. “Encyclopedia of polymer science and engineering”. John Wiley & Sons, v.8, New York, p.647-77, 1987.

BUENO, J. C. C. O que significa o certificado ISO 9000. Revista Tecnologia Hoje, 1995.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.

CALVERT, K.O. “Polymer latices and their applications”. New York: Macmillan Publishing, 1982.

CAVALCANTI, Y. T. Diagnóstico da percepção ambiental e da estruturação do sistema de gestão ambiental das principais indústrias impactantes da Baía de Guanabara. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 1999, 80p.

CICCO, De F. ISO 14.000 e ISO 9.000: um casamento perfeito. Periódico da Confederação Nacional das Indústrias (CNI) - Rio de Janeiro, 1995, 6p.

CONAMA – Resolução CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 313 de 29 de Outubro de 2002, Brasília – DF 2002.

CONAMA – Resolução CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 275 de 25 de Abril de 2001, Brasília – DF 2001.

COSTA, Helson M. da; VISCONTE, Leila L. Y.; NUNES, Regina C. R. and FURTADO, Cristina R. G.. Aspectos históricos da vulcanização. Polímeros [online]. 2003, vol.13, n.2, pp. 125-129.

CROWLEY, T. J., & CHOI, K. Y. Experimental studies on optimal molecular weight distribution control in a batch-free radical polymerization process. Chemical Engineering Science, 53(15), 2769 –2790, 1998.

D'AVIGNON, A. Normas ISO 14.000 – Como podem influenciar sua empresa. Confederação Nacional da Indústria, 1996.

DE MARTINI J.L.C. de.; FIGUEIREDO M.A.G de.; GUSMÃO A.C de. “Redução de Resíduos Industriais como produzir mais com menos”. Rio de Janeiro Fundação BioRio, 2005.

DEBAPRIYA, D.; SUKUMAR, M.; ADHIKARI, B. “Journal. Of Applied Polymer Science”, 73, 2951 (1999).

GALEMBECK, F., Interfacial behavior of latex dispersions and emulsion, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, Inc., New York, p.2677- 90, 2002.

GROENEWEGEN, P.; VERGRAGT, P. “Environmental issues as treats and opportunities for technological innovation”. Technology Analysis and Strategic Management, v.3, n. 1, p. 43-55, 1991.

GUSMÃO, A.C.F.; JUNIOR, L.C.M., Gestão Ambiental na Indústria. Editora Destaque, 2003.

HILLS, D.A. “Heat transfer and vulcanization of rubber”. Appl. Sci. Publishers Ltd., 1971.

IBRACON - Instituto Brasileiro de Contabilidade. NPA 11 - Normas e Procedimentos de Auditoria - Balanço e Ecologia, 2000.

INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS. “Acrylonitrile-butadiene rubber NBR”, Worldwide Polymers, Houston (2006).

KRAEMER, M. E. P. “O impacto da contabilidade do meio ambiente no sistema de gestão Ambiental”. SEMINÁRIO DE RESPONSABILIDADE SOCIAL E AMBIENTAL, 2002.

LA ROVERE. E. L. [et al.]. Manual de auditoria ambiental. Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., 2000.

- LOVELL, P.A., EL-ASSER, M.S., "Emulsion polymerization and emulsion polymers", New York: John Wiley, 1997.
- MAIA, A. "Meio ambiente, qualidade e gestão ambiental". Revista Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente (FEEMA). Rio de Janeiro: nº. 30, 1995.
- MANO, E.B. "Polímeros como Materiais de Engenharia". Editora Blücher Ltda., São Paulo, 1991.
- MANO, E. B., MENDES L. C. "Introdução a polímeros". Editora Blücher Ltda., São Paulo, 1999.
- MAZZER, C.; CAVALCANTI, O. A. "Introdução à gestão ambiental de resíduos". Infarma, Brasília, v. 16, n. 68, p.11-12, 2004.
- McCRUM, N. G.; BUCKLEY, C. P.; BUCKNALL, C. B. "Principles of Polymer Engineering", 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, Chapter 0-6, 1997.
- MOORE, G. R.; KLINE, D. E. "Properties and Processing of Polymers for Engineers", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1984.
- MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A. D. "Análise Térmica de Materiais ". Ed. Edicto S.P, 2002.
- NBR 10004: 2004. Classificação de Resíduos. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro – RJ. 2004.
- NBR ISO 14001: 2004. Sistemas de Gestão Ambiental – Especificação e diretrizes para uso. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro – RJ. 2004.
- NBR ISO 19011. Diretrizes para Auditorias de Sistema de Gestão da Qualidade e/ou Ambiental. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro – RJ. 2002.
- NUNES, Denise S. S.; COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.. "Principais aspectos da polimerização do 1,3-butadieno. Polímeros". São Carlos, v. 15, n. 4, Nov. 2005
- PESSÔA, Lucila Teresa de Gusmão. "Cenários e Indicadores para Gestão Ambiental na Agricultura Transgênica". 2007.268 p. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- REIS, M. ISO-14.000: Gerenciamento ambiental – um novo desafio para a sua competitividade. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1995.
- RIBEIRO, M. de S. GRATÃO, A. D. Custos ambientais - o caso das empresas distribuidoras de combustíveis. In CONGRESSO BRASILEIRO DE CUSTOS, 7, 2000, Recife. Anais do VII Congresso Brasileiro de Custos. Recife: PE, 2000.

ROCCA, Alfredo Carlos C. *et al.* Resíduos Sólidos Industriais. 2º ed. São Paulo: CETESB, 1993, 233 p.

ROYO, J. "Manual de Tecnologia del Caucho". 2ª Ed., Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, Madri (1989).

SANTOS, A. SILVA, F. SOUZA, S. SOUSA, M. Contabilidade ambiental: um estudo sobre sua aplicabilidade em empresas brasileiras. Revista Contabilidade & Finanças. São Paulo, SP: n. 27, ano XII, vol. 16. P. 89-99, set/dez-2001.

SISTEMA FIRJAN. Manual de Gerenciamento de Resíduos: Guia de procedimento passo a passo. Rio de Janeiro: GMA, 2006.

STAVELY F.W., BIDDISON P.H., FORSTER M.J, DAWSON H.G., BINDER J.L., "The Structure of Various Natural Rubbers", Rubber Chem. Technol., 34, pp. 423-432, 1961.

STEVENS, M.P. Polymer chemistry: an introduction 3rd ed. Oxford University Press, New York, 1: 3 – 34p, 1999,

WENDLANDT, W.W. Thermal Analysis, 3º ed, Ed.J. Wiley & Sons, 815 p, 1986.