

CONTAMINAÇÕES INDUSTRIAIS E O MEIO AMBIENTE

Fernando B. Mainier - mainier@nitnet.com.br, Escola de Engenharia, Dept. Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal Fluminense

***Resumo.** Este tópico nasceu na disciplina Processos Inorgânicos pertencente ao curso de Engenharia Química, onde são discutidos os princípios das tecnologias aplicadas à fabricação e ao uso de produtos químicos inorgânicos como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, soda cáustica, gases industriais, fertilizantes, etc. A maioria destes processos foi concebida no início do século ou na década de quarenta, onde os princípios da preservação do homem, do ambiente e da segurança industrial não eram requisitos fundamentais nas implantações destas grandes indústrias de base. Atualmente, é comum, no mínimo, a existência de três tecnologias competitivas para cada fabricação dos principais produtos inorgânicos, entretanto, essas rotas tecnológicas nem sempre são avaliadas sob a ótica da utilização, pois um mesmo produto pode ser utilizado em vários segmentos sem que haja uma preocupação no sentido amplo. Visando conscientizar o Engenheiro da responsabilidade no uso de um produto, é proposta a criação de um novo programa ou uma disciplina associada que faça a convergência entre o Meio Ambiente e o Processo Industrial mostrando a importância direta do conhecimento das rotas tecnológicas com o seu uso, principalmente, em função das impurezas e contaminações existentes. Para visualizar e entender esta diretriz educacional tomou-se por base, por exemplo, a fabricação de ácido clorídrico a partir de vários processos e no seu uso diversificado.*

***Palavras-chave:** Contaminações, Meio Ambiente, Processos Inorgânicos, Ácido clorídrico.*

1. INTRODUÇÃO

Segundo Bonillo (1994), os problemas de degradação do meio ambiente não surgiram repentinamente, foram-se acumulando ao longo da história, desde a revolução industrial; entretanto, nas últimas décadas, as tecnologias químicas, na ânsia de produção desenfreada, têm afetado drasticamente diversos campos da atividade humana. Nos países em desenvolvimento, por não terem políticas controladoras da ação das indústrias químicas ou correlatas e por não conhecerem a dimensão dos problemas que as tecnologias obsoletas geram este problema tem se agravado e provavelmente será muito difícil à reconstituição de solos e rios contaminados.

Os sistemas produtivos, conhecedores dos riscos dos seus processos industriais de fabricação e parecendo não se importar com o presente e nem com o futuro, continuam a exercer forte pressão sobre o meio ambiente, impondo ou mascarando tecnologias obsoletas que englobam rejeitos, embalagens, reciclagem e lixo tóxico, temas que muitas vezes se confundem ou se interligam. Diante dos interesses e das filosofias econômicas e industriais, os grandes complexos fabris e os países industrializados se tornam co-autores de uma política de interesse mútuo, estando, em muitas situações, na contramão dos interesses do homem.

Nesta ótica, têm acontecido derramamentos, vazamentos e contaminações com grande impacto ambiental.

Com relação aos vazamentos industriais de grande porte, Tolba (1992) relata que ocorreram cerca de 180 acidentes graves no período compreendido entre 1970-1990, ocasionando descargas poluentes no meio ambiente que resultaram em 20.000 feridos e 8.000 mortos. Entre os vários acidentes ocorridos neste período, são citados a explosão, em julho de 1976, na fábrica de produtos químicos em Seveso, na Itália, que afetou cerca de 37.000 pessoas e contaminou o solo de uma área de aproximadamente 1.800 hectares. Também na Índia, na região de Bhopal, em dezembro de 1984, uma repentina emissão de 30 toneladas de isocianato de metila, de uma planta industrial da Union Carbide, para a atmosfera, resultou na morte de 2.800 pessoas que viviam nas cercanias e, além disto, trouxe problemas oftalmológicos e respiratórios a mais de 20.000 pessoas.

Vários vazamentos gasosos de sulfeto de hidrogênio (H_2S) têm ocorrido em diversas instalações industriais (Mainier, 1996) com grande número de intoxicações e mortes. Na década de 50, uma falha operacional numa planta de gás natural em Poza Rica (México) resultou no vazamento de H_2S com 320 intoxicações e 22 mortes. Em 1978, em Genova, Itália o vazamento de H_2S durante o bombeamento de sulfeto de sódio para tanque de ácido crômico ocasionou a morte instantânea de 8 operários e intoxicações em outros 29.

Em janeiro de 2000 ocorreu um grande vazamento de 368 mil litros de solução de cianeto em Baia Mare, a 650 quilômetros de Bucarest (Hungria) para os afluentes do rio Danúbio que cortam a Hungria, a Romênia e a Sérvia. Tal catástrofe resultou numa grande mortandade de peixes onde os teores de cianeto foram 700 vezes maiores que os valores permitidos pelas normas ambientais (El País, 2000; Le Monde, 2000).

Marques (1991), ao falar dos rumos e limites das pesquisas científicas sobre contaminações, realizadas no "Terceiro Mundo", levanta a ação da *Comission on Health Research for Development*, uma iniciativa internacional independente, instituída em 1987, com o ambicioso objetivo de beneficiar a saúde dos povos em desenvolvimento e de estimular pesquisas na área biomédica, social e epidemiológica e, sobretudo, conclamando responsabilidades políticas em nível de governos, universidades, escolas médicas e institutos de pesquisa (Marques, 1991, p.44, grifado).

Por outro lado, há uma preocupação com a qualidade dos produtos químicos utilizados nos mais diversos segmentos industriais. Esta preocupação é fundamental, pois, dependendo das rotas industriais usadas é possível uma agregação de contaminantes, sejam originários da matéria-prima e/ou dos equipamentos envolvidos, seja por uma ocorrência acidental ou intencional.

O ácido clorídrico, também denominado comercialmente de “ácido muriático”, objeto deste trabalho, foi escolhido primeiro por fazer parte da ementa da disciplina de Processos Inorgânicos do Curso de Engenharia Química e também devido ao fato de possuir várias rotas industriais. Conseqüentemente a qualidade e a utilização, direta ou indireta, do ácido clorídrico pode provocar uma contaminação em cadeia colocando em risco os produtos oriundos de diversos processos de fabricação.

2. A DISCIPLINA PROCESSOS INORGÂNICOS

A ementa da disciplina de Processos Inorgânicos do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal Fluminense apresentada, a seguir:

Processos clássicos e modernos dos seguintes produtos: enxofre e ácido sulfúrico, barrilha e soda cáustica, cloro e ácido clorídrico, amônia, ácido nítrico e fertilizantes

nitrogenados, fósforo, ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados, fertilizantes potássicos. Gases industriais: oxigênio, nitrogênio, gás carbônico e hidrogênio;

visa atingir os seguintes objetivos:

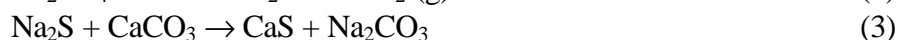
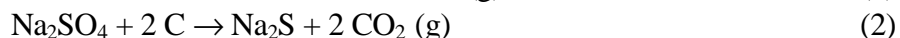
- identificar e caracterizar os diversos tipos de processos inorgânicos utilizados na obtenção de produtos químicos que por sua vez podem ser usados em vários segmentos industriais;
- reconhecer e estabelecer as relações críticas entre o conhecimento dos processos químicos e o meio ambiente sejam através da contaminação industrial ou dos tratamentos de efluentes;
- visualizar e consolidar a visão do presente e do futuro com base nos princípios e diretrizes das tecnologias limpas.

A maioria dos processos constantes da ementa foi concebido no início do século ou na década de quarenta, onde os princípios da preservação do homem, do ambiente e da segurança industrial não eram requisitos fundamentais nas implantações destas grandes indústrias de base. Atualmente, é comum, no mínimo, a existência de três tecnologias competitivas para cada fabricação dos principais produtos inorgânicos clássicos, entretanto, essas rotas tecnológicas nem sempre são avaliadas sob a ótica da utilização, pois um mesmo produto pode ser utilizado em vários segmentos sem que haja uma preocupação no sentido amplo.

Visando conscientizar o Engenheiro da responsabilidade no uso de um produto, é proposta a criação de um novo programa ou uma nova disciplina que faça a associação entre o meio ambiente e o processo industrial mostrando a importância direta do conhecimento das rotas tecnológicas com o seu uso, principalmente, em função das impurezas e contaminações existentes.

3. O ÁCIDO CLORÍDRICO COMO PARÂMETRO PARA O ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO INDUSTRIAL

A tecnologia química surge no final do século XVIII, onde a produção de barrilha (Na_2CO_3 - carbonato de sódio) visava a fabricação de sabão, vidro, etc. O primeiro processo industrial foi desenvolvido por Leblanc em 1791 e baseava-se nas reações de Glauber. Consistia, inicialmente, na formação de sulfato de sódio (reação 1), que, posteriormente, era transformado em carbonato de sódio pela reação com carvão e calcário, conforme mostram as três etapas a seguir.



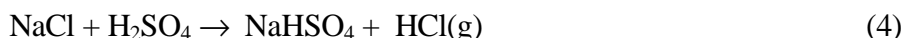
Com base em Oesper (1942, 1943), a fábrica foi implantada em Saint-Demis, na França, por volta de 1792 e todo o HCl produzido nestas condições era lançado na atmosfera (reação 1), pois o objetivo era produzir sulfato de sódio (Na_2SO_4). Na Inglaterra, somente por volta de 1823, é que este subproduto passou a ser comercializado sob forma de soluções aquosas (ácido clorídrico diluído) e, provavelmente, a produção aumentou devido à promulgação de uma lei proibindo o lançamento de ácido clorídrico para a atmosfera. Esta lei (Alkali Act) fixava, em 1863, o limite de escape para a atmosfera em 5% (50000 ppm).

Mais tarde esta proibição foi fixada para 0,03 % (300 ppm) na corrente de ar, que de certa forma obrigou as indústrias de barrilha a aproveitarem o cloreto de hidrogênio, transformando-o

em ácido clorídrico por meio da absorção em água. Todo este esforço levou os fabricantes de ácido clorídrico a buscarem novos mercados ou novas utilizações.

Este panorama industrial só mudou em relação ao subproduto (ácido clorídrico) com a introdução de um novo e mais eficiente processo, o qual revolucionou a produção de barrilha, o processo Solvay (Oesper, 1943), que produzia barrilha sem produzir ácido clorídrico. Entretanto, com o mercado de ácido clorídrico já de certa forma consolidado, a solução tecnológica foi a adequação da primeira etapa do processo Leblanc. Ou seja, o processo passou, então, a ser denominado de Sal-Ácido para produção de ácido clorídrico e, assim, continuar normalmente atendendo ao mercado conquistado até a presente data.

O processo sal-ácido conforme dito anteriormente é um dos mais antigos da indústria química e se processa em dois estágios, com reações exotérmicas, passando-se a primeira a 150°C e a segunda na faixa de 550 a 600 °C. O cloreto de hidrogênio formado é então absorvido em água.



A partir 1940 começou a produção de ácido clorídrico sintético obtido pela reação direta entre o hidrogênio e cloro (reação 6), compostos estes provenientes de indústrias eletroquímicas de produção de soda cáustica:



A queima nos reatores na faixa de 2.200-2.500°C é realizada por maçaricos por onde são injetados o cloro e o hidrogênio de tal forma que o cloro fique no centro e o hidrogênio, na posição anular. As paredes da câmara de combustão são de aço carbono revestidas com tijolos refratários de sílica ou de placas de grafite. Geralmente, possuem forma de tronco de cone, e a tampa, na parte superior, é feita de amianto para que, no caso de uma explosão, haja o rompimento desta tampa sem comprometer a estrutura do reator. Os gases quentes que deixam o reator são resfriados e a seguir absorvidos em torres com água, formando, assim uma solução de ácido clorídrico concentrada e de alta pureza.

O desenvolvimento tecnológico deste processo foi difícil em virtude, de que a reação de formação de cloreto de hidrogênio necessitar de temperaturas superiores a 2000°C, obrigando à pesquisa e ao desenvolvimento de novos materiais para os queimadores e reatores. Este processo é de grande importância industrial considerando que, praticamente, não possui contaminantes.

Entretanto, a década de 60 foi marcada pela presença de organo-clorados, sob forma de plásticos ou solventes, que modificaram o curso de produção de ácido clorídrico, pois a sua produção gerou uma grande quantidade de cloreto de hidrogênio. Na década de 70, o ácido clorídrico produzido por meio da recuperação de processos de cloração já representava cerca de 75 % da produção. Algumas reações, por exemplo, a seguir, representam a formação do produto clorado principal e do cloreto de hidrogênio a ser recuperado.



Atualmente, a produção mundial de ácido clorídrico proveniente de processos de recuperação de produtos organo-clorados e organo-fluorados, está na ordem de 90 %; no entanto, este panorama pode mudar, ou melhor, está mudando, principalmente, pelas novas filosofias

impostas pelos órgãos de proteção à saúde e ao meio ambiente. Os indicativos destas mudanças são:

- redução da produção de organo-clorados e organo-fluorados;
- aumento da recuperação de cloro em vez da produção de ácido clorídrico a partir do cloreto de hidrogênio produzido durante a cloração;
- limitações por intermédio de normas e especificações do teor de organo-clorados no ácido clorídrico, visando impedir sua utilização em diversos tipos de indústrias, tais como indústria farmacêutica, de alimentos, de petróleo e petroquímica.

Por outro lado, novas idéias tecnológicas estão surgindo na produção industrial de ácido clorídrico, entre elas podem ser citadas:

- novos materiais e novos modelos de queimadores para o processo sintético;
- utilização de leito fluidizado no processo sal-ácido;
- utilização de cloreto de magnésio para obtenção de cloreto de hidrogênio;
- obtenção de HCl por vaporização de resíduos industriais ricos em cloreto ferroso (FeCl_2) e cloreto férrico (FeCl_3).

Finalmente, diante destes fatos só o tempo permitirá qualquer prognóstico da produção do ácido clorídrico seja no Brasil seja no mundo; entretanto, a sociedade espera que, para garantir a qualidade de tal produto são fundamentais as observações dos critérios de produção e que o fabricante do ácido seja solidário na responsabilidade de fabricação de um produto que venha utilizar direta ou indiretamente seu ácido.

De um modo geral, o esquema da fig. 1 representa a rota dos três principais processos de obtenção de ácido clorídrico, quais sejam: processo sal-ácido, o processo sintético e o processo de recuperação de ácido clorídrico proveniente da cloração de produtos orgânicos.

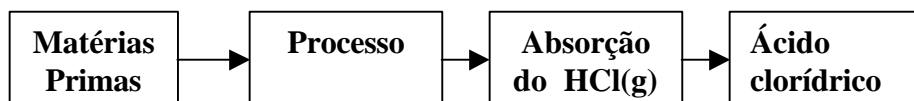


Fig. 1- Fluxograma do processo de obtenção de ácido clorídrico

As diferenças básicas entre os processos referem-se, às matérias primas, às reações envolvidas e os tipos de contaminantes, já que a absorção com água do cloreto de hidrogênio gerado nas reações é uma operação unitária idêntica para todos os processos na obtenção final do ácido. Isto significa que as rotas industriais e as matérias primas utilizadas definem de certo modo o tipo e os teores de contaminantes que constituem o produto final. Isto significa, que o processo de reação direta produz uma solução de ácido clorídrica de alta pureza, enquanto os outros dois processos podem conter impurezas tóxicas tais como: ácido fluorídrico (HF), organo-clorados, organo-fluorados, etc.

4. UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO EM DIVERSOS SEGMENTOS INDUSTRIAIS

As soluções aquosas de ácido clorídrico comercial são produzidas em diversas concentrações variando de 10 % a 37 % (em massa) e são utilizadas em vários segmentos industriais conforme mostra o esquema apresentado na fig. 2. Os maiores usuários são as indústrias siderúrgicas (decapagem de materiais ferrosos), químicas, farmacêuticas, têxteis, alimentícias e na produção de petróleo.

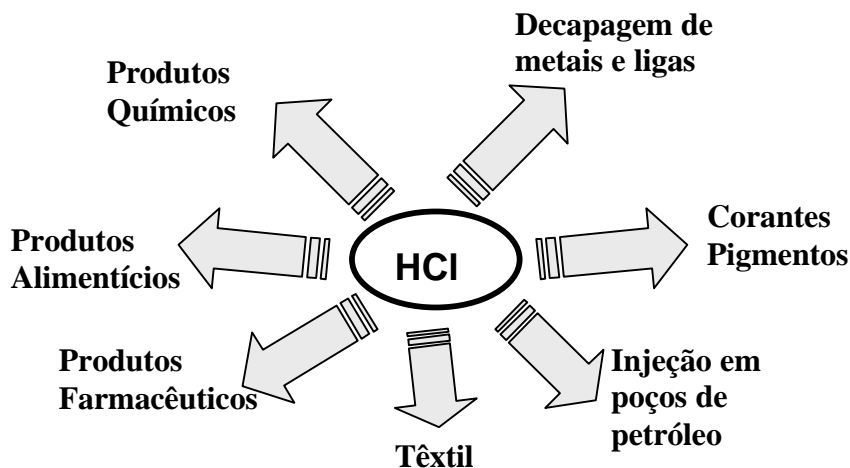


Fig. 2 – Esquema de utilização de ácido clorídrico

Na acidificação de poços de petróleo é fundamental a utilização de um ácido clorídrico que atenda uma especificação que não venha causar um dano na produção de petróleo ou durante o processo de refino. Desta forma, é fundamental que os teores máximos de ferro, sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto orgânico (R-Cl) não ultrapassem, respectivamente, 0,002%, 0,005% e 0,0005%.

Com relação aos produtos químicos ou aditivos utilizados nas indústrias alimentícias, é fundamental que as rotas industriais estejam conscientes do seu uso e atendam às legislações específicas, pois a finalidade de tais produtos, segundo o Decreto nº 55.871, de 26/03/65, e as normas adotadas pela *Food and Drug Administration* - FDA - são conservar, intensificar ou modificar suas propriedades desde que não prejudiquem seu valor nutritivo e nem venham causar dano à saúde humana. Isto significa que somente os produtos químicos com a marca de procedência *food grade* (produtos químicos próprios para o consumo humano) possam ser utilizados na indústria alimentícia.

Por exemplo, o glutamato de monossódico importante condimento usado na alimentação; embora não possua um gosto próprio, ele tem a função de acentuar os sabores dos alimentos realçando a percepção sensorial, particularmente, os aromas de carne e derivados (Belits & Grosch, 1988). Na produção do glutamato utiliza-se o processo de fermentação a partir de açúcar sendo que o ácido clorídrico é utilizado no hidrolizador. É recomendável que o ácido clorídrico utilizado no processo seja proveniente de síntese direta devido a sua pureza.

Na produção de gelatinas também são utilizadas soluções de ácido clorídrico principalmente na remoção do material orgânico aderente aos ossos. Geralmente, na produção industrial de gelatinas para fins alimentares e farmacêuticas, é fundamental que sejam usados ácidos clorídricos provenientes do processo sintético. As gelatinas utilizadas na confecção de produtos fotográficos devem estar sujeitas a um controle técnico muito rígido, pois o limite de

impurezas não deve ultrapassar 10 ppm. Traços de ferro, magnésio e outros íons metálicos tornam-se imprestáveis para a utilização em filmes fotográficos.

O sorbitol é utilizado nas indústrias farmacêuticas e alimentícias. O processo consiste na hidrogenação catalítica da dextrose sob pressão. A dextrose é solubilizada em água destilada e acidificada com solução de ácido clorídrico. Também neste processo é requerida a pureza do ácido e sua procedência deve ser do tipo sintético.

Todos estes pontos assinalados acabam convergindo para a necessidade de conhecer as rotas de fabricação e o nível de contaminantes presentes no produto final, pois pode comprometer o processo de fabricação além de criar problemas ambientais.

Outro ponto que merece destaque é a posição de Aguiar (1994), para o entendimento da questão ambiental no sentido amplo, quando proclama a necessidade “*de limpar conceituações de certas marcas naturalistas e do vício de encarar a questão ambiental nos estritos termos da economia*” (Aguiar, 1994, p.15). Assinalando que o conceito de meio ambiente deve ser amplo abrangendo os domínios físicos, químicos, biológicos, econômicos, sociológicos, antropológicos, éticos, filosóficos e jurídicos.

5. CONCLUSÕES

Diante dos fatos expostos, conclui-se da necessidade de:

- Reavaliar, reestruturar e inserir na ementa e no programa da disciplina de Processos Inorgânicos a visão dos contaminantes, de tal forma, que projetos industriais sejam analisados quanto às rotas de fabricação, a procedência das matérias primas, a utilização industrial e os problemas ambientais referentes aos despejos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, R.A.R. de. Direito do meio ambiente e participação popular. Ministério do Meio Ambiente e da Amazônia Legal, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Brasília, 1994, 109p.
- BELITZ, H.D. & GROSCH, W. Química de los alimentos. Zaragoza, Espanha: Editorial Acribia, 1988
- BONILLO, D.L., El medio ambiente, Madrid: Ediciones Cátedra, 1994, 385p.
- EL PAÍS, El derrame de cianuro de Rumania llega al Danubio a su paso por Yugoslavia, El País, Espanha, 14/02/2000.
- LE MONDE, Catastrophe écologique au cyanure en Europe centrale. Le Monde, França, 14/02/2000.
- OESPER, R. E. Nicholas Leblanc(1742-1922), Journal Chemical Education, 19, dec.1942, p.567-72.
- OESPER, R. E. Nicholas Leblanc(1742-1922), Journal Chemical Education, 20, jan 1943, p.11-20.
- MAINIER, F.B., Sulfeto de hidrogênio: rotas de aproveitamento industrial frente aos problemas de corrosão e contaminação industrial. Anais: 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 17 a 20 setembro, Rio de Janeiro, vol I, 1996, p.926-931.
- MARQUES, M.B., Ciência, tecnologia, saúde e desenvolvimento sustentado, Série Política de Saúde No. 11, Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 1991, 93p.
- TOLBA. M.K., Salvemos el planeta - problemas y esperanzas. London: Chapman & Hall, 1992, 266p.