

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
ESPECIALIZAÇÃO EM GERENCIAMENTO DE RECURSOS
HÍDRICOS**

Raissa Cristiane Alves Teixeira

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTE DE
UMA OFICINA DE VEÍCULOS FERROVIÁRIOS**

Belo Horizonte
2016

Raissa Cristiane Alves Teixeira

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTE DE
UMA OFICINA DE VEÍCULOS FERROVIÁRIOS**

Monografia para obtenção do título de Especialista em Gerenciamento de Recursos Hídricos, apresentada ao Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Orientador: Míriam Cristina Santos Amaral

Belo Horizonte
Instituto de Ciências Biológicas - UFMG

2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS - ICB
ESPECIALIZAÇÃO EM GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS**

RAISSA CRISTIANE ALVES TEIXEIRA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTE DE UMA
OFICINA DE VEÍCULOS FERROVIÁRIOS**

Monografia apresentada ao curso de Especialização em Gerenciamento de Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG como requisito para obtenção do grau de Especialista em Gerenciamento de Recursos Hídricos.

Aprovada em: __/__/2016.

Nota:

BANCA EXAMINADORA:

Orientador: Prof^ª. Dra. Míriam Cristina Santos Amaral.
Universidade Federal de Minas Gerais

Dra. Lucilaine Valéria de Souza Santos
Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte
2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, por sempre apoiar em todos os momentos e decisões ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Danielle Yukico pela supervisão e colaboração durante o período de elaboração do trabalho.

À Professora Miriam Cristina Santos Amaral pela orientação, ensinamentos e apoio.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram com a execução deste trabalho, em especial a analista ambiental Emilliane Coutinho e a estagiária Priscila Nascimento.

RESUMO

Os efluentes líquidos de uma oficina de manutenção de veículos ferroviários possuem poluentes específicos geralmente despercebidos no controle da poluição da atividade logística devido à baixa margem de lucro e a pressão para a entrega de uma quantidade crescente de produtos ao consumidor final. Para o entendimento desse efluente do modal ferroviário, muito comparado ao modal rodoviário, e para a determinação de um sistema de tratamento eficaz, é necessária a caracterização da composição físico-química e microbiológica. Para isso, foi realizado um mapeamento em uma oficina de veículos ferroviários através da análise das fichas de informação de segurança e informações técnicas dos produtos químicos utilizados. Já a caracterização físico-química foi feita através da coleta de três amostras e da análise dos parâmetros mais relevantes na legislação de descarte de efluentes líquidos conforme métodos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Foram identificadas as similaridades com o efluente de manutenção e lavagem de automóveis descritos na literatura e foram determinadas as especificidades da atividade da manutenção ferroviária. Ambas utilizam muitas substâncias orgânicas que compõem óleos hidráulicos, graxas, lubrificantes, combustíveis, desengraxantes e solventes. Porém, na oficina em estudo, há o uso específico de desengraxantes inorgânicos de sais de sódio e particularmente uso de inibidores de corrosão, como aditivos de água de arrefecimento de motores a combustão, que contém nitritos, silicatos e boratos, compostos que não são removidos pelos sistemas de tratamento mais utilizados no ramo, os separadores de água e óleo.

PALAVRAS CHAVES: Efluentes Líquidos. Manutenção de Veículos Ferroviários.

ABSTRACT

Rail vehicle maintenance workshop wastewater has specific pollutants generally unnoticed in pollution control of logistics activity due to low profit and the pressure to deliver an increasing amount of products to the final consumer. For the understanding of this railway effluent, much compared with road transport, and for determining an effective treatment system, it is required to detail physico-chemical and microbiological composition. For this, it was mapped a workshop of railway vehicles and analysed safety data sheets and technical information of chemicals. The physico-chemical characterization was done by collecting three samples and analysing the most important parameters in wastewater legislation using Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Then it was described the similarities with the maintenance and car wash wastewater written in the literature and it was determined the specific pollutants of railway maintenance activity. Both use many organic substances in hydraulic oils, greases, lubricants, fuels, degreasers and solvents. However the workshop under study uses specific inorganic degreasing sodium salts and particularly corrosion inhibitors as cooling water additives of combustion engines containing nitrites, silicates, borates, compounds that are not removed by the most common treatment system in this industry, oil water separator.

KEYWORDS: Wastewater. Rail Vehicle Maintenance.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição de oficinas de locomotivas no Brasil.....	11
Tabela 2 - Valores máximos permitidos para lançamento de efluentes industriais em corpos receptores ou esgoto sanitário.....	18
Tabela 3 - Planos de manutenção de ativos ferroviários.....	22
Tabela 4 - Produtos químicos utilizados nos processos de manutenção de uma oficina ferroviária.....	24
Tabela 5 - Características das substâncias utilizadas nos processos de limpeza	27
Tabela 6 - Análises dos parâmetros de caracterização da amostra bruta	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Atividades geradoras de efluente industrial.....	23
Figura 2 – Fluxograma do processo de tratamento de efluente	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVO.....	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
	3.1 Descrição da indústria ferroviária no Brasil.....	10
	3.2 Descrição de atividades de uma oficina de veículos ferroviários	11
	3.3 Descrição do efluente da indústria ferroviária	12
4	METODOLOGIA	16
5	RESULTADOS	22
	5.1 Descrição de atividades da oficina em estudo.....	22
	5.2 Características das atividades geradoras de efluente industrial na oficina em estudo.....	22
	5.2.1 Lavagem de locomotivas e peças	25
	5.2.2 Lavagem de pisos.....	26
	5.2.3 Descarte de substâncias líquidas	27
	5.3 Descrição do sistema de tratamento de efluentes empregado	29
	5.4 Caracterização do efluente gerado na oficina em estudo	31
6	CONCLUSÃO.....	35
7	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	36

1 INTRODUÇÃO

O crescimento desordenado da população urbana demanda cada vez mais do ambiente recurso para atender as necessidades de consumo. Junto com a produção, a logística para alimentar indústrias e permitir a entrega dos produtos ao consumidor final também sofre pressões para o crescimento. O custo oneroso e a baixa margem de lucro do setor de transporte impulsionam a falta de cuidados com o controle da poluição.

É comum comparar modais de transporte e constatar que ferrovias causam menor impacto ambiental que rodovias, porém a especificidade do maquinário e da via férrea, bem como as cargas transportadas, causam contaminações orgânicas e inorgânicas devido ao uso de lubrificantes, fluidos hidráulicos, combustíveis aditivados, uso de fertilizantes e aplicação de herbicidas (WILKOMIRSKI *et al.*, 2011).

Um dos efluentes de grande impacto ambiental é o oleoso que descartado fora dos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela legislação podem provocar efeitos nocivos aos organismos aquáticos, asfixia em aves e peixes, diminuição brusca da fotossíntese realizada pelas algas, além de contaminação de animais e plantas situadas à beira dos corpos d'água. Esses efeitos podem ser ampliados ou minimizados de acordo com tipo e volume de óleo, com seu comportamento no ambiente, e também com o tipo de ambiente contaminado, seja pela persistência do produto, seja pela sensibilidade da biota (CETESB, 2016).

As atividades de manutenção veicular não destinam apenas os poluentes oleosos para sistemas de tratamento de efluente, mas também outros poluentes presentes nas águas residuárias provenientes das operações de lavagem de carroceria, motor, piso, limpeza de peças e outros similares. Essas águas residuárias, possuem ainda, além do óleo, sólidos, detergentes, desengraxantes, desengordurantes, solventes, combustíveis e afins, que após o tratamento nos separadores de água e óleo, comumente usados, apresentam aspecto satisfatório visualmente, mas possuem contaminantes dissolvidos e/ou em emulsão (SECRON, 2010).

Geralmente tem-se aplicado os mesmos tratamentos para todas as tipologias de efluentes oleosos e essa perda de especificidade, muitas vezes, faz com que o tratamento seja ineficaz. Dessa forma, faz-se necessário a caracterização mais completa do possível efluente, com o objetivo de propiciar o tratamento mais adequado (QUEISSADA, 2009).

Nesse contexto, a caracterização do efluente de uma oficina de veículos ferroviários para entendimento de sua composição química e biológica é realizado, através do detalhamento de suas peculiaridades, de forma que os sistemas de tratamento de efluentes sejam eficientes e específicos para eliminação dos poluentes a serem lançados no ambiente.

2 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é caracterizar o efluente de uma oficina ferroviária e detalhar os contaminantes presentes nas atividades, principalmente de limpeza e manutenção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado uma revisão bibliográfica que aborda o histórico da indústria ferroviária no Brasil, seu processo de evolução e dados do estado atual, conforme relatórios da Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT) e da Associação Nacional de Transportadores Ferroviários (ANTF). Em seguida, há uma descrição das características esperadas de um efluente industrial de uma oficina de veículos ferroviários, seus principais contaminantes e constituintes, e os sistemas de tratamento de efluentes empregados nesse tipo de indústria.

3.1 Descrição da indústria ferroviária no Brasil

A indústria ferroviária no Brasil está ligada às políticas de governo desde meados de 1830. A evolução da ferrovia é dividida em seis fases cronológicas correlacionadas a fases da história imperial e republicana do Brasil. Ressaltam-se as fases: FASE I (1873 – 1889), que durante a Regência e o Segundo Reinado houve o início da implantação de ferrovias e o desenvolvimento de forma lenta através de empresas essencialmente privadas; FASE II e III (1889 – 1930), nas quais houve expansão das empresas do setor estimuladas pela garantia de juros baixos seguida da tomada do controle pelo estado por meio da criação da Inspetoria Federal de Estradas - IFE encarregada de gerir as ferrovias e rodovias federais; FASE IV e V (1930 – 1990) compreendendo a era Vargas e o pós-guerra com o ritmo de expansão diminuindo seguidas pelo regime militar no qual se verifica a concentração da malha em empresas públicas, como a criação da Rede Ferroviária Federal S.A. que unificou 18 estradas de ferro que totalizavam 37.000 quilômetros de linhas, ocorrendo em seguida erradicação de ramais antieconômicos; e por fim, a FASE VI, no período da Nova República até os dias atuais, marcado pela privatização de todo o sistema ferroviário nacional. A empresa a ser estudada nesse trabalho foi fruto da privatização de uma dessas companhias (ANTF, 2016b e ANTT, 2016a).

Segundo Relatório de Balanço do Transporte Ferroviário de Cargas no Brasil de 2014 da Associação Nacional de Transportadores Ferroviários, há no país 27.782 km de malha concedidas à iniciativa privada que transportaram cerca de 464 milhões de toneladas úteis de carga através de 3.118 locomotivas e 102.352 vagões. Esses ativos são

manutenidos em 67 oficinas de locomotivas, conforme apresentado na Tabela 1 (ANTT, 2013 e ANTT, 2016b).

Tabela 1 - Distribuição de oficinas de locomotivas no Brasil

Concessionárias	Quantidade
América Latina Logística Malha Norte, Malha Oeste, Malha Paulista, Malha Sul	20
Ferrovias Centro-Atlântica	19
MRS Logística	10
Transnordestina Logística	9
Estrada de Ferro Carajás	4
Estrada de Ferro Vitória a Minas;	2
Estrada de Ferro Paraná - Oeste	1
Ferrovias Norte Sul	1
Ferrovias Tereza Cristina	1
Total	67

FONTE: ANTT, 2016c (adaptado)

Conforme FRANCISCO (2007) e MOREIRA (2007), a maior malha ferroviária está localizada na região sudeste e suas oficinas se caracterizam por geralmente serem concebidas no início do século XX. A arquitetura é fortemente influenciada pelas rebuscadas estações europeias apesar de ter havido anos depois uma corrente de modernização e simplificação das estruturas devido a industrialização dos centros comerciais. Ainda assim, não é percebido nos documentos técnicos estrangeiros ou nacionais de concepção das oficinas, a descrição de sistemas de drenagem industrial, sanitário ou pluvial, sendo sugestivo a limpeza dos ativos realizada junto as valas de manutenção. Uma característica peculiar é que grande parte das estruturas é coberta e está englobada em um complexo ferroviário, o que colabora para a minimização do contato de poluentes com precipitações pluviométricas.

As oficinas atuais utilizam a mesma estrutura do início do século, porém passaram ao longo do tempo por inúmeras reformas e modificações, com intuito de aumentar a produtividade e se adequar as exigências legais para ergonomia dos trabalhadores e para o meio ambiente, como por exemplo, implantação de sistemas de drenagem e sistemas de tratamento de efluentes.

3.2 Descrição de atividades de uma oficina de veículos ferroviários

Oficinas de serviço de tração, conforme PICANÇO (1892), são instalações relacionadas à conservação geral do material rodante ou fixo das estradas de ferro e instalações relacionadas às reparações exigidas pelas inúmeras deteriorações que podem atingir esse material. O serviço de tração é tudo o que diz respeito à locomotiva, já a locomoção é o setor responsável pela constituição, reconstrução, montagem, reparação e

renovação de equipamentos, ferramentas e utensílios do material rodante (material de tração, carros de passageiro e vagões para mercadorias).

Perdonnet (1865) *apud* FRANCISCO (2007) diferencia as oficinas de pequenas reparações realizadas nas próprias garagens, onde geralmente são trocadas peças usadas ou avariadas, daquelas de grandes reparações. As últimas, existentes nas linhas mais importantes, consistem em uma verdadeira fábrica para construção de máquinas como para sua reparação por contarem com instalações de uma indústria metalúrgica e incluírem a renovação de rolamentos, caixas, guais, eixos, órgãos de distribuição, gavetas, pistões, ajustagem de cilindros, refazimento das juntas e guarnições, molas de suspensão, freios, acoplamentos, aparelhos de tração e choque, trabalhos nos chassis e dependências.

Atualmente, a concepção de oficina ainda engloba manutenção nos motores a combustão e componentes elétricos, uma vez que as locomotivas passaram de tração à vapor quando da época da definição de PIKANÇO (1982) para tração a diesel ou eletricidade.

3.3 Descrição do efluente da indústria ferroviária

O efluente de uma oficina de veículos ferroviários é gerado nos locais onde há lavagem de máquinas, peças ou pisos e nos locais onde há descartes de substâncias líquidas. A atividade é muito semelhante a lavagem e manutenção de outros veículos movidos a motores de combustão, como automóveis e caminhões.

O efluente gerado por atividades de limpeza de veículos pode conter quantidades significativas de óleos e graxas, sólidos em suspensão, metais pesados, surfactantes e substâncias orgânicas. Pode conter fluido hidráulico e óleo proveniente do motor e sistema de freios. Por isso sua composição é bastante complexa, constituindo uma fonte significativa de DQO (TEIXEIRA, 2003).

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) atribuída para efluentes de manutenção e lavagem de automóveis é descrita por Fall *et al.* (2007) com valores médios de 4520mg/L, por Machado (2013) com valores médios de 1323mg/L, e por Secron (2010) com valores médios de 3984mg/L. Esses valores estão em concordância com elevadas concentrações de óleos e graxas, e outros componentes como os surfactantes provenientes dos detergentes.

Conforme CAVALCANTI (2009), os despejos contendo detergentes possuem também nutrientes como fosfato e nitrogênio além de compostos fenólicos, que afetam propriedades organolépticas da água e podem causar a formação de emulsões estáveis que dificulta sua remoção.

JÖNSSON (1995) relata que os agentes desengraxantes baseados em soluções de derivados de petróleo são tradicionalmente utilizados na lavagem de automóveis, porém

há uma tendência a substituí-los por formulações que causem dano menor ao ambiente. Citam quatro tipos de agentes desengraxantes: soluções de derivados de petróleo; microemulsões baseadas em derivados de petróleo; agentes desengraxantes alcalinos e agentes desengraxantes de origem vegetal.

Paxéus (1996) *apud* TEIXEIRA (2003) cita formulações de agentes desengraxantes para a lavagem de veículos contendo 95 a 99% de hidrocarbonetos e, por volta de 3% de surfactantes, além de outras, contendo menor quantidade de hidrocarbonetos (10 a 30 %), maior proporção de surfactantes (10 a 30%) e solventes, estas últimas conhecidas como microemulsões.

Esses tipos de substâncias são muito importantes devido a capacidade em modificar propriedades reacionais dos compostos. Os tensoativos são capazes de formarem ambientes organizados, ou ambientes micelares. Devido a estrutura típica R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8–18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça polar (ou iônico). Dependendo da polarização do radical X, os tensoativos podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Um tensoativo catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser nitrogênio, fósforo, enxofre, arsênio, telúrio, antimônio, bismuto e halogênios. Dentre os tensoativos aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado, com fórmula $R_nX^-Y^+$. Para os anfóteros (os quais possuem ambos grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico), e dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina e sultaina como também álcool amino fosfatidil e ácidos. Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ester de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ester de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (MANIASSO, 2001).

Pesquisas com efluentes de lavagem de veículos foram realizadas para verificar o impacto de alguns metais pesados e sua toxicidade em esgotos sanitários. Foi sugerido que detergentes biodegradáveis fossem utilizados para diminuir a carga total de poluentes não removíveis. Foi recomendado um tratamento adicional da água residuária em separadores de óleo, os quais são unidades utilizadas para a remoção primária de óleos e graxas. Porém, a recirculação do efluente na lavagem de veículos tem como um dos maiores problemas a redução do nível de óleos e graxas devido a presença de óleo em

solução aquosa que ocorre sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado (MORELLI, 2005).

O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior à 150 µm. Esse tipo de dispersão é facilmente removido por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso possui gotas com diâmetro entre 50 e 150 µm e depende da distribuição dos diâmetros e presença de agentes estabilizantes para ser removido pela ação gravitacional. Já o óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 µm, e o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de outros processos, tais como, a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos. E por fim, o óleo solubilizado requer processos químicos especiais tal como, a extração com solventes (MORELLI, 2005).

O termo óleos e graxas, em águas residuárias, aplica-se a uma variedade de substâncias orgânicas que são extraídas de uma solução aquosa, ou em suspensão, por hexano, ou por 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano. Hidrocarbonetos, ésteres, óleos, gorduras, ceras e ácidos graxos de grande peso molecular compreendem a maioria dos materiais dissolvidos por esses solventes (APHA, 2012).

Similar aos produtos da indústria automotiva, conforme descrito por SECRON (2006), os óleos minerais e sintéticos utilizados abrangem os óleos lubrificantes para lubrificação de motores de combustão visando a redução do atrito e do desgaste de engrenagens e peças; os óleos para o acabamento de lavagem e, por último, os óleos combustíveis. Os óleos lubrificantes e combustíveis também podem ser empregados para limpeza de peças, atuando como solventes na dissolução do resíduo oleoso impregnado nas superfícies das peças e ainda, há as graxas que são utilizadas para lubrificação de peça em serviços de manutenção que compreendem compostos semissólidos, constituídos por uma mistura de óleo mineral ou sintética, aditivos e agentes engrossadores, chamados sabões metálicos, à base de alumínio, cálcio, lítio e bário.

Foram encontrados por ROSA *et al.* (2011) valores de óleos e graxas com concentração até 1100mg/L e descrito em um estudo de caracterização de efluente de empresas de lavagem de veículos por FALL *et al.* (2007) valores médios de 1099mg/L. Especificamente em uma oficina de manutenção de automóveis foram constatados valores de óleos e graxas de 242mg/L por MACHADO (2013).

O volume de água para lavagem da frota de veículos automotores e limpeza de oficinas de manutenção é significativo devido ao elevado número de carros e caminhões no mercado. Há registros de consumo de água entre 50 e 170 litros por carro e até 1200 litros por caminhão em estudos feitos por ROSA *et al.* (2011) e FALL *et al.* (2007). SECRI (2010) relata que o consumo de água semanal das atividades automotivas varia entre 2376 litros até 116.205 litros conforme porte da empresa. Não há registros para consumo de água de

uma oficina de veículos ferroviários mas supõe-se que o valor gasto por locomotiva seja maior devido a seu tamanho.

Como essas unidades de manutenção ficam localizadas em centros urbanos e são geralmente abastecidas por concessionárias, faz-se necessária a racionalização do consumo da água por questões de disponibilidade hídrica e do valor gasto para compra do recurso. Para isso, o reuso ou a recirculação da água são atrativos financeiramente e para imagem das empresas.

Conforme descrito por SECRON (2010), são utilizados no mercado automotivo separadores de água e óleo de alvenaria ou de placas coalescentes. Eles são construídos em concreto, polipropileno, polietileno, aço-carbono e fibra de vidro, e podem assumir formas prismáticas e cilíndricas. Em muitos casos, esses separadores são projetados e construídos sem critérios técnicos adequados e de forma empírica. A concepção básica do sistema é reduzir a velocidade do efluente oleoso, de forma a permitir que a gravidade separe o óleo da água. Há ainda, em menor escala, a utilização de decanters e centrífugas. Porém esses equipamentos não são capazes de separar a fase emulsionada e depois contaminantes dissolvidos na fase aquosa e geralmente não são seguidos de outros processos complementares para o tratamento do efluente.

No Brasil, não há regulamentação ou incentivos para tratamento e reuso de efluente de unidades de manutenção de ativos ferroviários, sendo a legislação aplicável referente ao de lançamento de efluentes industriais em corpos d'água: Resolução CONAMA nº430 de 13 de maio de 2011. Outro documento utilizado como referência é o Manual de Orientações para o Setor Industrial – Conservação e Reuso de Água da Federação e Centro das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP).

4 METODOLOGIA

Para a caracterização do efluente de uma oficina de veículos ferroviários, inicialmente foi escolhida uma oficina de serviço de tração de médio porte dentro de uma empresa de transporte ferroviário que contempla manutenções em locomotivas, vagões e máquinas de manutenção de via permanente.

Inicialmente foi realizado um levantamento de todas as atividades desempenhadas na oficina em estudo. Foram analisados e classificados os processos que utilizam água, e em seguida especificados os produtos químicos utilizados, principalmente aqueles que são drenados para o sistema de tratamento de efluentes. Posteriormente foi realizada a amostragem e caracterização dos efluentes gerados na oficina em estudo. Para a caracterização, foi utilizada como referência a norma ABNT NBR 13.402/1995 - Caracterização de cargas poluidoras em efluentes industriais e domésticos. Foram coletadas amostras quinzenalmente durante um período de quarenta e cinco dias, entre maio e junho de 2016.

A oficina em estudo não possui variação nem picos de rotina de atividades, pois os tipos de produtos e a quantidade transportada no trecho de sua influência são relativamente constantes. Não há influência na rotina como a safra de grãos, por exemplo.

Não foi possível fazer a coleta mínima de seis amostras, devido ao período disponibilizado para coleta.

Foram coletadas três amostras simples de forma a obter uma média da concentração dos poluentes. A amostragem ocorreu conforme o Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos, publicado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em parceria com a Agência Nacional das Águas (ANA) em 2011. Essas amostras foram analisadas por um laboratório terceirizado, contratado pela empresa e acreditado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

Com o intuito de caracterizar o efluente da oficina de veículos ferroviários para posteriormente avaliar o melhor processo de tratamento a ser empregado, foram selecionados parâmetros físico-químicos e microbiológicos que são regulamentados pelos órgãos ambientais e parâmetros de interesse para melhor eficiência do processo. Foram selecionados alguns parâmetros mapeados pela ABNT NBR 13.402/1995 Caracterização de cargas poluidoras em efluentes industriais e domésticos, porém dentre as atividades listadas, não há descrição específica para indústria ferroviária. Alguns parâmetros descritos abaixo são similares a indústria de automóveis e refinaria de petróleo.

Foram analisados os parâmetros pH, Temperatura, Demanda Química de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Materiais Flutuantes, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Sedimentáveis, Óleos e Graxas Minerais, Óleos e Graxas

Vegetais e Animais, Fenóis Totais, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, Surfactantes, Boro e Sulfato. Todos eles são regulamentados por algum órgão ambiental, conforme indicados no Tabela 2. Foram escolhidos parâmetros da legislação ambiental estadual de Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo, devido a maior concentração da malha ferroviária na região sudeste.

As determinações analíticas foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW), publicado pela *American Public Health Association, American Water Works Association, e Water Environment Federation*, em 2012, 22^a edição.

Tabela 2 - Valores máximos permitidos para lançamento de efluentes industriais em corpos receptores ou esgoto sanitário

Esfera		Federal	Minas	Minas	São Paulo	São Paulo	Rio de Janeiro	ABNT
Norma		Resolução CONAMA 430/2012 Art. 16 Padrões de lançamento de efluente em corpos receptores	Deliberação COPAM/CERH MG 1/2008 Art. 29 Padrões de lançamento (in) direto de efluente industrial em corpo hídrico	Resolução ARSAE MG 015 01/2012 - NT 187/4 Padrões de lançamento de efluente industrial em rede de esgoto da concessionária COPASA	Decreto SP 8468/1976 Art.18 Padrões de lançamento (in) direto de qualquer fonte poluidora em corpo hídrico	Decreto SP 8468/1976 Art.19 Padrões de lançamento de qualquer fonte poluidora em rede de esgoto	Deliberação CECA 1007/1986 NT-202.R-10 Item 4 Padrões de lançamento (in) direto de efluentes líquidos em águas superficiais ou subterrâneas ou rede de esgotos	NBR 9800/1987 Critérios para lançamento de efluentes industriais em sistema coletor de esgoto
Parâmetro	Unidade	VMP	VMP	VMP	VMP	VMP	VMP	VMP
pH		5-9	6-9	6-10	5-9	6-10	5-9	6-10
Temperatura	°C	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
DBO	% mg/L	remoção 60%	remoção 75% 60	--	remoção 80% 60	--	*	--
DQO	% mg/L	--	remoção 70% 180	por faixa	--	--	**	--
Materiais flutuantes totais		ausentes		--	--	--	ausentes	--
Sólidos suspensos	mg/L	--	100	--	--	--	--	--
Materiais/Sólidos sedimentáveis	mL/L	1	1	20	1	20	1	20
Óleos e graxas minerais	mg/L	20	20	--	--	--	20	--
Óleos e graxas vegetais e animais	mg/L	50	50	--	--	--	30	--
Óleos e graxas totais	mg/L	--	--	150	100	150	--	100
Fenóis Totais	mg/L	0,5	0,5	5,0	0,5	5,0	0,2	5,0
Benzeno	mg/L	1,2	--	--	--	--	--	--
Etilbenzeno	mg/L	0,84	--	--	--	--	--	--
Tolueno	mg/L	1,2	--	--	--	--	--	--
Xilenos	mg/L	1,6	--	--	--	--	--	--
Tensoativos/Surfactantes	mg/L	--	2,0	5,0	--	--	--	5,0
Sulfato	mg/L-	--	--	1000	--	1000	2,0	1000
Boro	mg/L	5,0	5,0	5,0	5,0	--	5,0	--

* Para efluente industrial: remoção 40, 70 e 90% conforme carga Kg DBO/dia, segundo DZ-205.R6

** Determinado conforme classificação de industrial, segundo DZ-205.R6

Conforme o método 5220 D, do livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, a Demanda Química de Oxigênio é definida pela quantidade de um oxidante químico que reage com a amostra sob condições controladas. A quantidade de oxidante consumido é expressa em termos de oxigênio equivalente. O oxidante utilizado é o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) que reduz ao íon Cr^{+3} . Ambos os componentes orgânicos e inorgânicos são sujeitos à oxidação, mas há predominância dos compostos orgânicos. As limitações do método estão relacionadas à presença de compostos orgânicos voláteis que reagem na proporção em que entram em contato com o oxidante. Compostos alifáticos são oxidados mais efetivamente na presença de um catalisador de sulfato de prata. Em alguns efluentes industriais, pode haver significativas concentrações de substâncias inorgânicas reduzidas que podem ser oxidadas pelo dicromato. Essa expressiva contribuição das substâncias inorgânicas para a DQO pode resultar em uma baixa relação DBO/DQO e à errônea conclusão de que o tratamento biológico não é susceptível, apesar de a fração orgânica poder ser facilmente degradada. No caso em estudo, não há significativa contribuição de matéria orgânica biologicamente degradada no processo. AQUINO *et al.* (2006) descreve que quanto maior o número de insaturações e quanto maior o número de heteroátomos mais eletronegativos que o carbono, maior o número de oxidação médio do carbono e conseqüentemente menor a DQO. No caso em análise, há presença de hidrocarbonetos alifáticos e saturados emulsionados e por isso, espera-se que a DQO seja elevada.

O parâmetro Óleos e Graxas, segundo método 5520 F também do livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, é aplicado a lipídios vegetais e animais e hidrocarbonetos minerais capazes de serem solubilizados em solvente (o solvente utilizado no caso em estudo é o n-hexano), porém não é adequado para as frações com baixo ponto de fusão que volatilizam a menos de 85°C. Inicialmente, a amostra deve ser acidificada a pH = 2 para quebra das emulsões e decantada em um balão de separação com a adição do solvente. Após a agitação, toda a fração solúvel em n-hexano migra para a fase do solvente e apenas a parte aquosa é descartada. Conforme descrição do método, se houver uma fase em emulsão entre as fases aquosa e do solvente, ela deverá ser centrifugada junto à fase do solvente. Após a destilação do solvente em banho de água a 85°C, é possível determinar a fração de óleos e graxas pela diferença de peso do balão de destilação antes da destilação. A princípio, é possível separar a fração animal e vegetal da fração mineral, uma vez que é atribuída à fração animal a porção polar e a fração mineral, à porção apolar. Aplica-se em seqüência a destilação do solvente a extração com sílica que permite a aderência da porção polar.

Porém alguns fatores podem interferir na análise de óleos e graxas, a complexidade da amostra pode ocasionar em resultados abaixo ou acima do real devido à falta de especificidade analítica. Alguns materiais, tais como gorduras insaturadas ou ácidos

graxos, oxidam-se facilmente durante a evaporação e para isso é necessário muito controle da temperatura. Os solventes variam muito na sua capacidade de dissolver não só óleos e graxas, mas também outras substâncias, tais como enxofre, compostos aromáticos complexos e determinados corantes orgânicos. Devido a esta incapacidade de se ter um solvente seletivo somente para óleos e graxas, algumas substâncias acabarão sendo incorporadas na medida. Frações de substâncias ou de compostos de baixo ponto de ebulição, tais como óleos lubrificantes, querosene e gasolina, perdem-se, total ou parcialmente por evaporação, na temperatura necessária para remover os últimos traços de solvente. Para a quantificação desse parâmetro no caso em estudo, espera-se que o valor seja relativamente baixo, devido a separação da fase oleosa no decorrer do sistema de drenagem e devido à grande quantidade de lubrificante e diesel utilizado na oficina. É importante ressaltar também que houve reporte por parte do laboratório que a presença de emulsão entre as fases aquosa e de solvente é comum na análise dos efluentes de seu cliente.

Já os surfactantes são geralmente determinados pelo método Substancias Reativas a Azul de Metileno, ou, *Methylene Blue Active Substances* (MBAS), é descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* no método denominado 5540 C, no qual há reação dos surfactantes, em sua maioria pelos tensoativos aniônicos, com o azul de metileno. Esse corante catiônico é transferido da fase aquosa para uma fase orgânica colorida não solúvel. É necessário relevar que não somente surfactantes aniônicos reagem ao azul de metileno. Há interferentes positivos como sulfonatos orgânicos, sulfatos, carboxilatos, fenóis e substâncias inorgânicas como tiocianatos, cianatos, nitratos e cloretos que também interferem ao serem transferidos para a fase orgânica. Entretanto, os interferentes negativos podem ser resultado da presença de surfactantes anfóteros, que variam no grau de reação com o azul de metileno e surfactantes catiônicos e de outras substâncias como as aminas, pois podem competir com o reagente na formação do par iônico. No caso em discussão, os desengraxantes utilizados são majoritariamente aniônicos e de fato podem ser medidos pelo método utilizado.

E por fim, a determinação de Boro é realizada pelo método 3120 B, denominado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente. É utilizada uma fonte de excitação de plasma de argônio à alta temperatura, entre 7.000 e 10.000K, para produzir, em uma amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda na faixa determinada, entre 125 a 950 nm, característicos dos elementos nela presentes. As radiações emitidas, após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas ópticos, têm suas intensidades respectivas medidas por meios de detectores de radiação específicos e correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas de calibração obtidas

pela medição prévia de padrões de referência. As interferências desse método estão correlacionadas ao espectro residual, ou sinal de fundo do equipamento, denominado ruído, e às condições físico químicas que podem afetar a nebulização da amostra, como a presença de sais dissolvidos e ácidos. Espera-se que a concentração de boro seja significativa pois o composto borato decahidratado, utilizado como aditivo em água de arrefecimento, e conforme descrito por ANDIA (2009) é solúvel em água, e forma um composto estável por ser um ácido fraco.

5 RESULTADOS

5.1 Descrição de atividades da oficina em estudo

A oficina em estudo é composta por uma oficina de manutenção de locomotivas, mas há também no local uma oficina de vagões e máquinas de manutenção de via permanente, como auto de linha e socadeira, além de um posto de abastecimento. As atividades desenvolvidas em uma oficina visam a prevenção e correção de falhas nos equipamentos e para isso dispõem de plataformas e valas de manutenção para maior acesso dos empregados às máquinas (locomotivas, vagões e máquinas de via) além de uma área para abastecimento das locomotivas e máquinas de via.

O plano de manutenção utilizado na oficina é baseado no processo *Reliability Centered Maintenance* ou Manutenção Centrada em Confiabilidade (RCM) na qual há tipos e níveis de manutenção definidos por frequência e quantidade de itens a serem verificados. As manutenções nos ativos são definidas conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Planos de manutenção de ativos ferroviários

Ativo	Tipo de Manutenção	Frequência	Ações (unidade)	Duração (hora)
Locomotivas	Inspeção	21 ou 45 dias	178	04:30
	Revisão	7 meses	152	28:00
	Revisão	28 meses	168	62:30
Vagões	Inspeção Básica	2 anos	17 a 22	de 9:00 a 18:00
	Inspeção em Rolamentos	6 anos	5	02:30
	Revisão	6 anos	30	29:00

FONTE: Restrito.

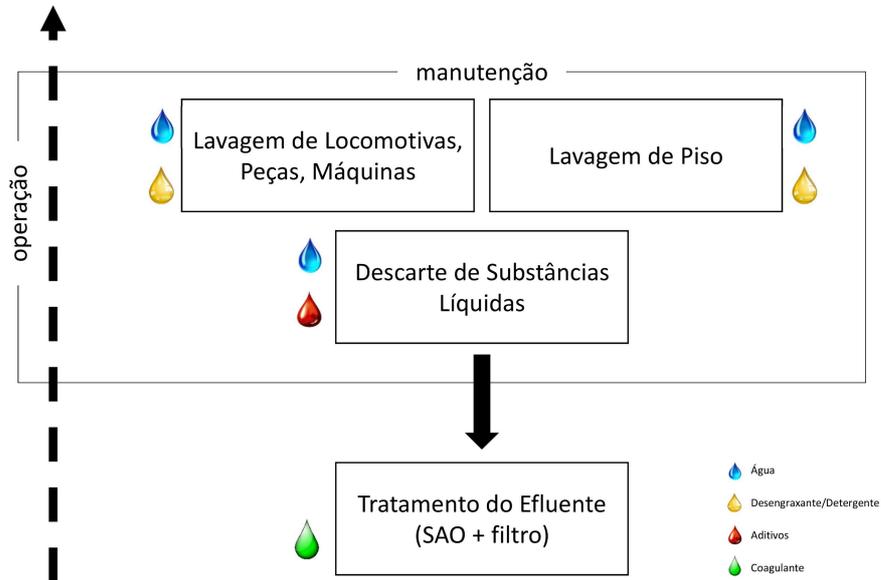
A oficina em estudo possui em seu plano de manutenção 112 locomotivas.

5.2 Características das atividades geradoras de efluente industrial na oficina em estudo

As atividades geradoras de efluente industrial são predominantemente relacionadas ao uso de água e a limpeza, como lavagem de máquinas, peças ou piso. Em segundo lugar há descarte de produtos líquidos já usados, específicos de processos de manutenção, que não atendem mais as necessidades das máquinas e motores. Uma característica comum é o uso de desengraxantes e solventes e a presença de tensoativos em sua composição. A principal sujidade que se pretende remover com a limpeza e lavagem é o excesso de óleos e graxas providos da manutenção da máquina. Esses óleos são

minerais e refinados como combustível, óleo hidráulico e graxas. Há presença de alguns aditivos em menor concentração. A Figura 1 ilustra as atividades geradoras de efluente industrial.

Figura 1 - Atividades geradoras de efluente industrial



Após o levantamento das atividades e análise dos produtos utilizados, foi verificada a composição química dos produtos através das Fichas de Informação de Segurança dos Produtos Químicos (FISPQ) e das informações técnicas cedidas pelos fabricantes. Na Tabela 4 são listados os tipos de produtos e sua composição química, bem como a classificação de periculosidade conforme a Organização das Nações Unidas (ONU). Ressalta-se que a maior parte das substâncias utilizadas são classificadas como perigosas.

Tabela 4 - Produtos químicos utilizados nos processos de manutenção de uma oficina ferroviária

Produto	Uso	Composição Química	Classificação de Risco conforme ONU
Inibidor de corrosão	Aditivo para água de arrefecimento	Solução aquosa contendo nitritos (10%), silicatos (5%) e boratos (boráx, 5%)	Não perigoso
Óleo hidráulico	Lubrificação de motores	Óleos minerais altamente refinados e aditivos	Perigoso (Diversos - Classe 9)
Óleo diesel	Abastecimento de motores a combustão	Mistura complexa de hidrocarbonetos, contendo parafinas, cicloparafinas, aromáticos, naftênicos, e olefinas, na faixa de C9 a C22. Pode conter enxofre e compostos de nitrogênio e oxigênio.	Perigoso (Inflamável - Classe 3)
Graxa	Lubrificação de engrenagens abertas	Óleo mineral parafínico desparafinado por solvente, asfalto e óleo mineral parafínico hidro acabado, sabão de lítio de ácido graxo e aditivo antioxidante amínico	Perigoso (Diversos - Classe 9)
Tira graxa	Pasta para a limpeza das mãos	Ácido graxo, solvente cítrico, tensoativo, umectante	Não perigoso
Desengraxante	Limpeza geral	Hidrocarbonetos alcanos com isoparafina, butilglicol e dietanolamida de ácido graxo de coco	Perigoso (Inflamável - Classe 3)
Desengraxante	Limpeza de pisos	Monobutilérglicol, hidróxido de sódio, tensoativo não aniônico, dietanolamida de ácido graxo de coco	Perigoso (Corrosivo - Classe 8)
Desengraxante	Lavador de locomotivas	Butilglicol e hidróxidos (hidróxido de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio, metassilicato de sódio, fosfato de sódio)	Perigoso (Corrosivo - Classe 8)
Solvente dielétrico	Limpeza para equipamentos eletrônicos	Mistura de hidrocarbonetos alifáticos e solvente clorado (10%)	Perigoso (Inflamável - Classe 3)
Coagulante	Coagulante dosado no sistema separador de água e óleo	Sulfato de alumínio (50%)	Perigoso (Corrosivo - Classe 8)

Além do uso de óleos minerais como combustíveis para abastecimento, lubrificantes e graxas conforme exposto anteriormente, são detalhadas a seguir demais atividades e produtos utilizados em uma oficina de manutenção de veículos ferroviários e características químicas das substâncias que compõem esses produtos.

5.2.1 Lavagem de locomotivas e peças

A lavagem de máquinas ocorre quando as locomotivas ou máquinas de via passam por uma manutenção. Elas são posicionadas em uma plataforma específica para lavagem e com auxílio de uma máquina lavadora de alta pressão, a locomotiva é jateada com solução de água e desengraxante. São gastos em média 500L de água e 10L de desengraxantes na atividade, conforme composição do produto. Já as peças quando muito sujas, também passam por processo de limpeza individual. Elas são apoiadas em plataformas e jateadas, ou limpas com uso de estopas e flanelas embebidas em solvente.

São utilizados diferentes produtos na lavagem conforme especificidade do item a ser lavado. Majoritariamente o desengraxante utilizado na lavagem do chassi e da carcaça da locomotiva é composto por solução alcalina contendo butilglicol e hidróxidos. Mas há ainda a utilização de um desengraxante especial para partes elétricas que contém mistura de hidrocarbonetos alifáticos e solvente clorado em até 10% de concentração.

O desengraxe consiste na etapa de eliminação de sujidades presentes na superfície metálica. Esse processo também é muito comum no pré tratamento da indústria de galvanoplastia. Essas sujidades podem ser de caráter orgânico, tais como óleos e graxas, ou inorgânico, como partículas de areia ou sais. Utiliza-se uma solução alcalina para não haver ataque ao metal base. Os processos químicos de saponificação dos óleos por álcalis em pH muito elevado, elucidado pelo francês Michel Chevreul no século XIX, e emulsão do óleo são os principais responsáveis pelo processo de limpeza da superfície. Os desengraxantes podem ainda conter inibidores de corrosão, surfactantes, estabilizadores e até componentes insolúveis que auxiliam na limpeza mecânica (REITZ et al, 2013).

Os produtos utilizados na lavagem de locomotivas e peças são desengraxantes que fazem parte dos tipos mais utilizados na indústria de tratamento de superfícies, conforme SILVA (1997): soluções alcalinas com composição de hidróxido de sódio, carbonato de sódio, fosfato tri sódico e solventes emulsificantes bifásicos (mistura de solventes orgânicos clorados e água). A escolha entre esses tipos considera o tipo de óleos ou graxas existentes na superfície do item a ser processado. Geralmente, utiliza-se óleo para proteção à corrosão ou lubrificantes utilizados em corte, e no caso em estudo, óleos, graxas e lubrificantes são utilizados para proteção da corrosão oriunda do desgaste através

do contato entre as peças durante a manutenção. A limpeza é feita por aspersão com desengraxante alcalino e visa remover o excesso de produto.

O desengraxamento com solventes, como a limpeza de partes elétricas de equipamentos ferroviários, tem se ampliado nos últimos anos devido à eliminação simples, rápida, geralmente a seco de toda classe de óleos e graxas, entretanto, apresenta como desvantagem o seu alto custo e a sua toxidez, por se tratar de um produto cancerígeno. Exemplos utilizados são o tri e tetracloroetileno e o percloroetileno. Esses compostos possuem a capacidade de dissolver outros materiais não miscíveis em água sem alterar suas propriedades químicas (SASTRI, 2011).

Além do solvente para limpeza das partes elétricas, há solvente também na composição do desengraxante em conjunto com os hidróxidos, o butilglicol. Porém essa substância, também denominada etileno glicol mono-etil éter, é um solvente cujo átomo de oxigênio na molécula contribui para o aumento da polaridade do composto e conseqüentemente, sua hidrossolubilidade. Conforme sua denominação, esse solvente também é classificado como éter glicólico, um composto bifuncional que possui além da função éter (-O-), a função álcool (-OH) que confere ainda mais polarização à molécula e, conseqüente, miscibilidade em água (FAZENDA, 2005).

Os demais processos de desengraxe na indústria em geral, utilizam ainda desengraxamento eletrolítico que é empregado após o desengraxamento a quente (alcalino), com o propósito de formar uma superfície metálica microscopicamente limpa e totalmente molhada. Em geral, um banho de desengraxe dura cerca de duas semanas. Já o desengraxe alcalino, remove a maior parte dos resíduos de óleo e de graxas, mas uma fina camada de resíduos persiste sobre a superfície da peça. Como o processo de revestimento necessita de uma superfície isenta desses resíduos, faz-se necessário realizar um segundo processo para a remoção total desses resíduos, como a limpeza com jatos de água.

5.2.2 Lavagem de pisos

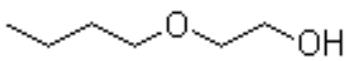
A lavagem de pisos ocorre devido a necessidade de remover o excesso de graxas e lubrificantes que por ventura são despejados nas valas e plataformas de manutenção. Eles também possuem em sua composição o butilglicol e hidróxidos conforme os produtos usados na lavagem das locomotivas e máquinas de via, mas além deles, há o uso da dietanolamida de ácidos graxos de coco que é um tensoativo iônico de limitada solubilidade em água sendo, no entanto, solubilizado pela presença de tensoativos mais hidrofílicos, como os álcoois graxos sulfatados e os etoxilados sulfatados, e o próprio butilglicol. Sua fórmula é constituída de uma cadeia alcano e uma amida com grupos (-OH) que garantem a pequena polarização da molécula.

Conforme informe técnico da empresa FAGRON, que produz a dietanolamida de ácidos graxos de coco, ela é amplamente utilizada em formulações cosméticas e de higiene pessoal, principalmente em shampoos e sabonetes líquidos. Suas propriedades mais conhecidas e procuradas são a capacidade sobreengordurante e a melhora da viscosidade, porém ela também proporciona outros benefícios: aumenta o poder espumante, estabiliza a espuma, e auxiliam a solubilizar fragrâncias, óleos essenciais e outros componentes oleosos que possam ser adicionados nessas formulações.

As características acima descritas do butilglicol, da dietanolamida de ácidos graxos de coco, enquadram essas substâncias na classe de tensoativos ou surfactantes, conforme já exposto na revisão bibliográfica.

Na Tabela 5 é evidenciado a polarização das moléculas do butilglicol e da dietanolamida de ácidos graxos de coco.

Tabela 5 - Características das substâncias utilizadas nos processos de limpeza

Substância	Butilglicol	Dietanolamida de ácidos graxos de coco
Fórmula		 Lauramide DEA, principal componente
Nome IUPAC	2-Butoxyethanol	Indeterminado
Número CAS	111-76-2	68603-42-9
Classificação conforme radical do tensoativo	Tensoativo aniônico	Tensoativo aniônico

Fonte: *Common Chemistry* (adaptado)

5.2.3 Descarte de substâncias líquidas

Numa oficina de locomotivas, os materiais descartados estão relacionados à manutenção de peças e componentes desgastados, predominantemente resíduos metálicos, ou relacionado ao efluente do sistema de arrefecimento que deve ser descartado quando teores de metais estão elevados ou os teores de aditivos, os óxidos, conforme descrição na Tabela 4. Grandes volumes de aditivos são gastos nos motores de locomotivas, uma vez que um sistema de arrefecimento tem em média mil litros e o custo de inibidores é alto. Estima-se que no local em estudo é realizada a troca da água de arrefecimento de uma locomotiva semanalmente.

Os aditivos são compostos incorporados aos fluidos para aperfeiçoar propriedades de seu uso e aumentar a eficácia. No Brasil, os aditivos do sistema de arrefecimento de motores endotérmicos de veículos automotivos são especificados pelas normas NBR 13.705:2011 e NBR 15297:2005. As normas técnicas determinam as características dos aditivos concentrados dos tipos monoetilenoglicol e monopropilenoglicol, sendo a segunda referente a aditivos de base orgânica com maior estabilidade, ainda com monoetilenoglicol e aditivos (cloretos, nitritos, silício, boro). A função do etilenoglicol e propilenoglicol é alterar os pontos de ebulição e congelamento da água do motor, para esse atuar na faixa de funcionamento ideal. Porém, devido a menor variação de temperatura a qual os motores em países tropicais estão suscetíveis, há no mercado aditivos com composição não prevista nas normas por não utilizarem em sua base os álcoois e possuírem ação apenas anticorrosiva, como é o caso em estudo. Esses aditivos, por sua vez, equilibram o pH da água de modo que essa não fique nem alcalina nem ácida ao neutralizarem os ácidos e protegerem a liga metálica. Entre os aditivos anticorrosivos mais utilizados estão o nitrito de sódio, borato de sódio e silicato de sódio (INMETRO, 2008).

O borato de sódio decahidratado, comercialmente denominado boráx, é incorporado em muitos sistemas aquosos da indústria automotiva, especificamente da formulação de aditivos para proteger a liga metálica contra oxidação, por neutralizar os ácidos e ainda manter o pH elevado, como exposto acima. Devido a tal fato, o boráx é classificado como amortecedor de pH. Ele é quimicamente estável em condições normais de temperatura e pressão e vagarosamente perde água de sua cristalização se exposto a calor. Porém se exposto a um ambiente húmido se recristaliza (BORAX, 2016).

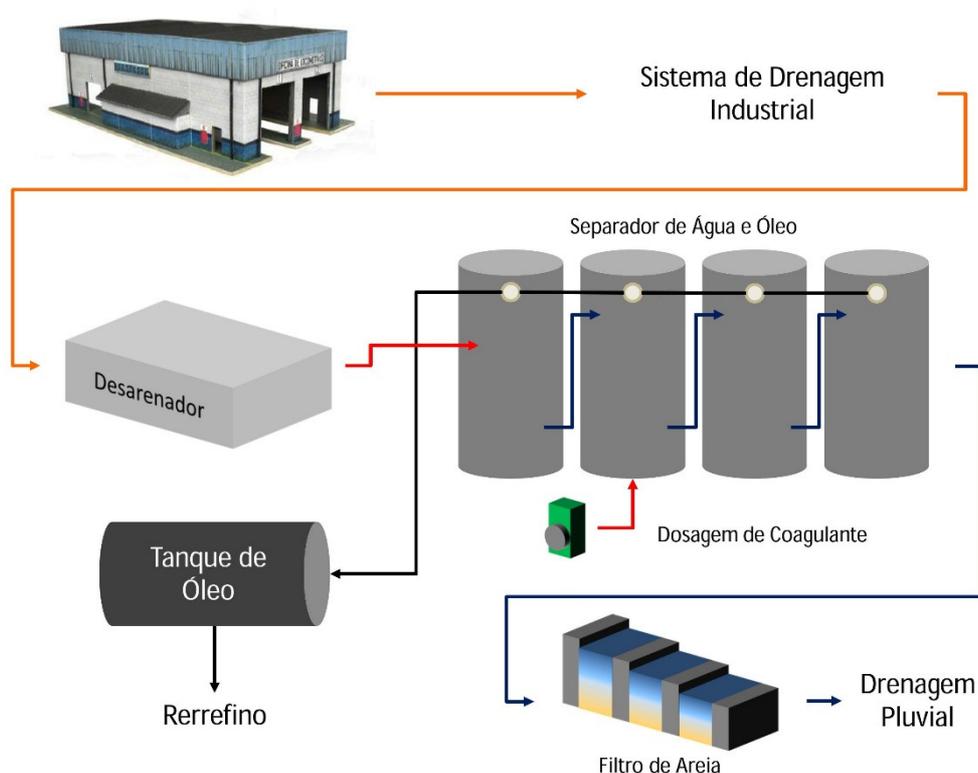
A presença de silicatos solúveis como o silicato de sódio em soluções contendo nitritos e boratos, também permite um amortecimento alcalino ao neutralizar ácidos e controlar o pH. Os silicatos protegem melhor o alumínio e os nitritos protegem melhor o aço. Apesar da solução de silicato ser suscetível a formação de sílica nas superfícies de troca de calor do sistema de arrefecimento, esse fenômeno é evitado pela presença de outros íons (SASTRI, 2011).

Percebe-se que cada composto atua melhor em uma liga metálica e que a combinação desses formam uma solução mais eficiente. Há também a minimização do efeito de cavitação quando os aditivos solubilizam sais que são desprendidos do filme protetor e tendem a ficar na forma sólida devido a variação de temperatura e pressão dentro da câmara de troca de calor (SASTRI, 2011).

5.3 Descrição do sistema de tratamento de efluentes empregado

Todo efluente industrial, oriundo da lavagem das máquinas e peças, da lavagem do piso e valas da oficina, do descarte da água de arrefecimento, e da lavagem de mãos dos empregados são encaminhados através de um sistema de drenagem por gravidade composto por canaletas de recolhimento, tubulações e caixas de passagem e inspeção. O efluente drenado é conduzido para um sistema de tratamento de efluentes. Esse sistema utilizado no caso em estudo consiste em um desarenador, seguido de um separador de água e óleo (SAO) com adição de um coagulante (sulfato de alumínio) na segunda fase de separação do SAO seguido de um leito de filtração com areia, conforme Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma do processo de tratamento de efluente



Devido a elevada concentração de óleos e graxas minerais do efluente pouco solúveis em água, e devido ao não bombeamento do efluente, percebe-se que há separação da fração oleosa não miscível em água já nas caixas de passagem e inspeção e principalmente no desarenador. Graças a diferença de densidade, o óleo apresenta-se sobrenadante à fração de água.

O desarenador consiste em uma caixa de alvenaria de 2m³ e possui a função de remover partículas sólidas mais pesadas como sedimentos e grânulos de areia. Percebe-se no local que a borra gerada no fundo do desarenador apresenta bastante óleo aderido.

O efluente é encaminhado ao separador de água e óleo por bombeamento. O separador é formado por um conjunto de quatro cilindros de diâmetro de aproximadamente 1 metro e 3 metros de altura conectados por tubulações que após a separação da água e do óleo por diferença de densidade, encaminham a fração aquosa para o cilindro seguinte e removem o óleo sobrenadante. No primeiro cilindro, há ainda, uma válvula de densidade, dotada de uma guilhotina que colhe todo o óleo presente na superfície da água para o seu interior, onde ele é separado da fração aquosa e conduzido a um reservatório a parte. Já a fração aquosa retorna ao desarenador. O óleo não coletado pela válvula de densidade que supera a coluna de água do primeiro cilindro, passa para o segundo cilindro, no qual existe um tubo coletor de óleo sobrenadante que conduz esse óleo de volta ao desarenador, esse mesmo sistema de recolhimento está presente no terceiro e quarto cilindro. Todos os cilindros possuem, na parte inferior, tubos com registro de descarga para a limpeza dos sedimentos que se depositam ao fundo (SECOIL, 2015).

Uma peculiaridade desse sistema está no segundo cilindro, no qual há uma bomba dosadora para sulfato de alumínio e uma mangueira com o borbulhamento de ar comprimido. Segundo SCHONS (2008), o sulfato de alumínio é um dos principais coagulantes inorgânicos utilizados para o tratamento de água e de efluentes junto com os outros sais de alumínio e ferro. Eles são utilizados, principalmente, devido à formação de hidróxidos. O processo de coagulação é composto pelas fases: ultrapassagem do limite de solubilidade do hidróxido de alumínio; adsorção do hidróxido de alumínio sobre as superfícies coloidais; neutralização da carga superficial, considerando que em condições típicas do processo, o hidróxido metálico está positivamente carregado e as partículas coloidais estão negativamente carregadas. Ou seja, em sua reação de hidrólise, há formação do ácido sulfúrico e flocos de hidróxido de alumínio, estes reagem com a água formando hidróxidos polivalentes com cargas elétricas positivas. As cargas positivas neutralizam as cargas negativas das partículas suspensas, enfraquecendo as forças de repulsão entre elas, fazendo com que se atraiam, formando aglomerados maiores, mais pesados e de fácil sedimentação.

Já a introdução de bolhas no sistema tem a função de misturar o coagulante com a solução de óleo, água e demais contaminantes.

Após os cilindros, há a filtração do efluente em um sistema de três estágios com filtração descendente em areia através do processo de filtração lenta. Esses filtros de areia são dispositivos similares aos processos naturais de filtração, como por exemplo a percolação da água da chuva no solo. Eles consistem na passagem de água com velocidade reduzida por camadas de areia de granulometria especial, e possibilitam a melhoria das características físicas, químicas e bacteriológicas do efluente. Ao passar pelo leito filtrante, o efluente muda, constantemente, de direção de maneira que as partículas por

ela carreadas entrem em contato com os grãos do meio filtrante promovendo a retenção por parte dessas impurezas. Durante o contato do efluente com o elemento filtrante ocorre além da degradação física, a degradação biológica da matéria orgânica junto com outros mecanismos para remoção da impureza: mecanismo de transporte, que conduz a partícula em direção ao grão de areia e o mecanismo de aderência, que opera para manter as partículas em contato com a superfície dos grãos (DIAS, 2011).

As características físicas do meio filtrante, do afluente e os parâmetros de operação influenciam, fortemente, os mecanismos de transporte. Dentre esses mecanismos destacam-se a ação física de exclusão por tamanho, impacto inercial, sedimentação, difusão e ação hidrodinâmica. Os mecanismos de aderência sofrem influência da interação físico-química, uma vez que se não houver afinidade entre a partícula e a superfície do grão, de nada adianta o transporte das partículas até o meio filtrante, visto que esta não será retida pela areia. Os principais mecanismos de aderência são a atração eletrostática, forças de Van der Waals, hidratação (DIAS, 2011).

5.4 Caracterização do efluente gerado na oficina em estudo

Os resultados das análises físico-químicas e microbiológica das amostras coletadas na entrada do sistema de tratamento de efluentes, antes do desarenador, são apresentados na tabela a seguir, Tabela 6. São apresentados os dados das análises das três coletas, o método utilizado, o limite de quantificação, a média das amostras e o desvio padrão.

Tabela 6 - Análises dos parâmetros de caracterização da amostra bruta

Parâmetros	Unidade	Método*	Limite de Quantificação	Data da Coleta			Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão (%)
				11/04/2016	05/05/2016	30/05/2016			
DBO	mg/L	SMWW 5210 B	--	447	740	748	645,0	132,0	20%
DQO	mg/L	SMWW 5220 B	--	1170	1230	2180	1526,7	435,6	29%
Índice de Fenóis	mg/L	ISSO 14402	0,02	0,17	0,029	0,23	0,14	0,08	53%
Materiais Flutuantes		SMWW 2110		ausentes	ausentes	ausentes	ausentes		
Óleos e Graxas Minerais	mg/L	SMWW 5520 F	5	72	33	106	70,3	24,9	35%
Óleos e Graxas Vegetais e Animais	mg/L	SMWW 5520 B	5	78	34	148	86,7	40,9	47%
pH (a 25 °C)	--	SMWW 4500H+B	--	7,62	8,15	7,23	7,7	0,3	4%
Materiais Sedimentáveis	mL/L.h	SMWW 2540 F	0,3	< 0,3	<0,3	0,3	0,3	0,0	0%
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	SMWW 2540	5	67	117	472	218,7	168,9	77%
Surfactantes (como LAS)	mg/L	SMWW 5540 C	1	6,91	18,6	6,27	10,6	5,3	50%
Temperatura	°C	SMWW 2550 B	--	27,4	28,6	24,2	26,7	1,7	6%
Boro	mg/L	SMWW 3120 B	0,01	16,9	32,3	17,0	22,1	6,8	31%
Benzeno	mg/L	EPA 8260 C	0,001	0,0028	0,0042	0,0037	0,00357	0,00051	14%
Etilbenzeno	mg/L	EPA 8260 C	0,001	0,00811	0,0238	0,0173	0,01640	0,00553	34%
Tolueno	mg/L	EPA 8260 C	0,001	0,0239	0,0584	0,0522	0,0448	0,0140	31%
Xilenos	mg/L	EPA 8260 C	0,003	0,052	0,149	0,105	0,102	0,033	33%
Sulfato	mg/L	EPA 300.0/300.1	5	13,4	82,7	72,0	56,0	28,4	51%

* Métodos são conformes SMWW, 22ª Edição, 2012

Percebe-se que há variação significativa dos valores dos parâmetros nas três amostras, principalmente para os parâmetros DQO, Óleos e Graxas e Sólidos Suspensos, Surfactantes e Sulfato, apesar da atividade de manutenção na oficina ter se mantida constante.

Há uma relação de proporcionalidade da DQO com os Sólidos Suspensos e isso se dá ao fato desses sólidos serem compostos por poeiras, argila, emulsões oleosas, espuma de tensoativos e partículas orgânicas, sujeitos a oxidação no processo de quantificação da DQO. Além desses compostos, surfactantes e compostos da fração oleosa também são oxidados e colaboram para o valor elevado de DQO. A concentração média obtida de 1526,7mg/L está de acordo com os valores de DQO atribuídas para manutenção e lavagem de automóveis, conforme mencionado na revisão bibliográfica e descrito por ROSA *et al.* (2011), FALL *et al.* (2007), MACHADO (2013), e SECRON (2010).

Não foram identificados em quantidade significativa os compostos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) na amostra de entrada de efluente. As concentrações dos mesmos foram abaixo dos padrões de lançamento, apesar de esses compostos estarem presentes na composição dos óleos combustíveis e lubrificantes utilizados na manutenção de veículos ferroviários. Pode-se atribuir a baixa concentração desses compostos através da remoção de BTEX na fração oleosa que sofre separação ao longo do sistema de drenagem e a alta volatilidade.

Além dos compostos BTEX, observou-se que os parâmetros Materiais Sedimentáveis e Flutuantes, Índice de Fenóis e Sulfato encontram-se abaixo do valor máximo permitido pela legislação. Porém para os parâmetros DBO, DQO, Óleos e Graxas, Sólidos Suspensos, Surfactantes e Boro serem enquadrados, serão necessárias operações unitárias para diminuir os compostos poluentes do efluente, como a separação pela diferença de densidade entre a água e o óleo.

Ao comparar o valor de óleos e graxas da oficina de veículos ferroviários com demais efluentes de oficinas de lavagem e manutenção de outros veículos movidos a motores de combustão, como automóveis e caminhões, identificou-se uma concentração e variação muito similar. Foram encontrados na literatura por ROSA *et al.* (2011) valores de até 1100mg/L, porém no estudo de caracterização de efluente de empresas de lavagem de veículos de Campina Grande – Paraíba realizado pelo próprio ROSA *et al.* (2011), foram encontrados valores entre 22mg/L e 328mg/L. Especificamente em uma oficina de manutenção de automóveis foram constatados valores de óleos e graxas de 242mg/L por MACHADO (2013). É importante ressaltar que na literatura pesquisada não há descrição de análises separada de óleos e graxas minerais e animais e vegetais.

Esperava-se uma maior concentração de óleos e graxas devido a turbidez e opacidade da amostra, o que sugere que o processo de quantificação é incapaz de

solubilizar toda a fração oleosa presente no efluente bruto, uma vez que é possível afirmar empiricamente que a separação da fração oleosa e da fração aquosa ocorre durante o sistema de drenagem. Esse fato é ratificado pela necessidade de limpeza das caixas de passagem e do desarenador periodicamente, devido ao acúmulo de óleo. Além disso, a separação da amostra de óleos e graxas em frações mineral e animal e vegetal, e a maior concentração da última, leva a entender que óleos de origem animal e vegetal são utilizados com maior frequência, o que não é verificado na composição dos produtos utilizados na prática. Percebe-se que durante a análise de óleos e graxas, a fração polar é separada pela sílica e ela engloba ácidos graxos e surfactantes utilizados no processo de lavagem.

A concentração de Boro, oriundo do aditivo de água de arrefecimento, apresenta valor médio maior que o valor máximo permitido para lançamento (in) direto em corpos d'água. Esse poluente é característico da atividade de troca de água de arrefecimento do motor de locomotiva e não apresenta concentrações descritas em literatura. Conforme descrição do sistema de tratamento, não é esperada remoção significativa do poluente. Esse poderia ser removido ao final do processo, durante a filtração, porém o elemento filtrante utilizado, areia, possui predominantemente mecanismos físicos de retenção. Segundo ANDIA (2009), o Boro em pH até 9,2 apresenta-se na forma de ácido bórico (H_3BO_3), um ácido fraco e de tamanho molecular incapaz de ser removido em níveis representativos até mesmo pelos processos de nanofiltração e ultrafiltração.

6 CONCLUSÃO

Após a apresentação e discussão dos resultados obtidos, conclui-se que o efluente de uma oficina de veículos ferroviários possui poluentes que precisam ser removidos para o correto lançamento direto ou indireto em corpos d'água.

E que análogo ao mercado automotivo, o uso de separador de água e óleo baseado na separação de fases pela ação da gravidade é presente na oficina em estudo e que apenas esse sistema é insuficiente para remoção de todos os poluentes.

Porém a caracterização desses efluentes e o cálculo da eficiência de remoção de óleos e graxas, podem ser prejudicados ao se separar as frações indicadas pela legislação, óleos e graxas minerais e óleos e graxas animais e vegetais, uma vez que a diferença entre as fases é a presença ou não de fração polar nas substâncias.

Conclui-se também que os parâmetros físico químicos característicos da indústria automotiva, como os óleos e graxas e surfactantes, também estão presentes na manutenção ferroviária, e em concentração similar, porém há características peculiares que devem ser consideradas no dimensionamento do sistema de tratamento.

Pode-se afirmar que poluentes característicos da manutenção de locomotivas estão no efluente do sistema de arrefecimento do motor, pois a solução empregada contém silicatos, nitratos e boratos. Ressalta-se a importância do último sal mencionado devido a persistência de sua forma em solução, ácido bórico, ao passar por processos físicos do tratamento de efluente.

Recomenda-se tratar esse efluente a parte, quantificá-lo e caracterizá-lo para o dimensionamento de um sistema de tratamento e remoção desses poluentes específicos, como por exemplo adsorção ou remoção por membradas. Conforme a quantidade de sais e metais presentes no efluente de arrefecimento, essa segregação pode permitir o reuso da água em um sistema fechado.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANDIA, Javier Paúl Montalvo **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. Tese de Doutorado apresentado a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. 138p.

APHA, American Public Health Association, AWWA, American Water Works Association WEF, Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22th Edition, 2012

AQUINO, Sérgio F. SILVA, Silvana de Queiroz. CHERNICHARO, Carlos A. L. **Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios**. Engenharia Sanitária Ambiental, 2006. Vol. 2 (4), 295-304p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS TRANSPORTADORES FERROVIÁRIOS (ANTF). **Balanco do transporte ferroviário 2014**. Brasil, Disponível em: <<http://www.antf.org.br>>. Acesso em 31 mar. 2016.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS TRANSPORTADORES FERROVIÁRIOS (ANTF). **Cronologia Histórica Ferroviária**. Brasil, Disponível em: <<http://www.antf.org.br>>. Acesso em 31 mar. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES (ANTT). **Acompanhamento das Concessões Ferroviárias – Relatório Anual**. Brasil, 2013 Disponível em: <<http://www.antt.gov.br>>. Acesso em 31 mar. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES (ANTT). **Histórico da Infraestrutura Ferroviária**. Brasil, Disponível em: <<http://www.antt.gov.br>>. Acesso em 31 mar. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES (ANTT). **Relatório de Declaração de Rede - DR**. Brasil, Disponível em: <<http://www.antt.gov.br>>. Acesso em 31 mar. 2016.

BORAX, Mineração Disponível em: <<http://www.borax.com/>>. Acesso em 30 mai. 2016.

CAVALCANTI, José Eduardo W. de A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. Ed. Engenho Editora, 2009. 453p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Disponível em <<http://emergenciasquimicas.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em 31 mar. 2016.

DIAS, Isabelli do Nascimento. **MBBR Acoplado a Filtro Lento de Areia e a Osmose Inversa para Tratamento de Efluente da Indústria de Petróleo Visando Reuso**. Dissertação de Mestrado apresentado à Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. 153p.

FALL, C., LÓPEZ-VÁZQUEZ, C. M., JIMÉNEZ-MOLEON, M. C., BÂ, K. M., DÍAZ-DELGADO, C., GARCÍA-PULIDO, D., LUCERO-CHAVEZ, M. **Carwash wastewaters: characteristics, volumes, and treatability by gravity oil separation**. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2007. Vol. 6 (2), 175-184p.

FAZENDA, Jorge M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**, Ed. Edgard Bucher, São Paulo, 2005. 1044p.

FRANCISCO, Rita de Cássia. **As oficinas da Companhia Mogiana de Estrada de Ferro: arquitetura de um complexo produtivo**. Dissertação de Mestrado apresentado à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. 147p.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Relatório sobre análise em aditivos para radiadores**, Rio de Janeiro, 2008. 18p. Disponível em < http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/aditivo_radiadores.pdf >. Acesso em 30 mai. 2016.

JÖNSSON, Catharina. JÖNSSON, Ann-Sofi. **The influence of degreasing agents used at car washes on the performance of ultrafiltration membranes**. Desalination, 1995. Vol. 100 (1), 115-123p.

KABAY, Nalan, BRYJAK, Marek, HILAL, Nildal. **Boron Separation Process**. 1ª Edição. Ed. Elsevier, 2015. 412p.

MACHADO, Flávio Pereira. **Caracterização físico química dos efluentes líquidos oriundos de uma oficina automotiva: estudo de caso**. Monografia de Especialização apresentado a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2013. 46p.

MANIASSO, Nelson. **Ambientes micelares em Química Analítica**. Química Nova, 2001. Vol. 24 (1), 87-93p.

MOREIRA, Danielle Couto. **Arquitetura ferroviária e industrial: o caso de São João del-Rei e Juiz de Fora [1875-1930]**. Dissertação de Mestrado apresentado a Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. 311p.

MORELLI, Eduardo Bronzatti. **Reuso de Água na Lavagem de Veículos**. Dissertação de Mestrado apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. 107p.

PICANÇO, Francisco Barreto. **Dicionário de estradas de ferro e sciencias e artes accessorias**. Rio de Janeiro, 1891-1892. Disponível em < <https://archive.org/> > Acesso em 20 mai. 2016.

QUEISSADA, Daniel Delgado. **Isolamento e seleção de microrganismos para remediação de efluente oleoso da indústria metal mecânica**. Tese de Doutorado apresentado à Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2009. 121p.

ROSA, Luciene Gonçalves, SOUSA, José Tavares de, LIMA, Vera Antunes de, ARAUJO, Gilmara Henriques, SILVA, Luciana Maria Andrade da, LEITE, Valderi Duarte, **Caracterização de águas residuárias oriundas de empresas de lavagem de veículos e impactos ambientais**. Ambi-Agua, 2011. Vol. 6 (3), 333-345p.

REITZ, F. J. ZANONI, K. R. GOFFERJE, A. RAMOS A. C. BECKERT, S. F. **Aplicação do Método MSA em Ensaio da Alcalinidade Livre**. 7º Congresso Brasileiro de Metrologia, Ouro Preto, 2013. Disponível em: < <http://mete.q.ufsc.br/files/2016/02/03-msa-alcanidade.pdf> >. Acesso em 29 mai. 2016.

SASTRI, Vedula S. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. Ed. John Wiley & Sons, 2011. 310p.

SECRON, Marcelo Bernardes. **Avaliação de sistemas separadores água e óleo do tratamento de efluentes de lavagem, abastecimento e manutenção de veículos automotores**. Dissertação de Mestrado apresentado à Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. 257p.

SECRON, Marcelo Bernardes. GIORDANO, Gandhi. FILHO, Olavo Barbosa. **Controle da poluição hídrica gerada pelas atividades automotivas**. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2010. 74p. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/295> >. Acesso em 02 mai. 2016.

SCHONS, Elenice Maria. **Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água**. Dissertação de mestrado apresentado à Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008. 168p.

TEIXEIRA, Priscila Cunha. **Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavagem de veículos visando a reciclagem da água**. Dissertação de mestrado apresentado à Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. 199p.

SECOIL, **Sistema separador e coletor de óleo e água e tratamento de efluentes: Manual do Usuário**. João Monlevade, disponibilizado pelo fabricante em 2015. 9p.

SILVA, Carlos Sérgio. **Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvânicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas**. Dissertação de doutorado apresenta a Universidade de São Paulo, 1997. 187p.

WILKOMIRSKI, B., WILKOMIRSKI, B., SUDNIK-WÓJCIKOWSKA, B., GALERA, H., WIERZBICKA, M., MALAWSKA, M., **Railway transportation as a serious source of organic and inorganic pollution**. Water, Air, & Soil Pollution, 2011. Vol. 218 (1), 333-345p.