

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**Análise de contaminações microbiológicas e otimização de parâmetros de  
processo de produção do Nonilfenol 9,5 EO Sulfato de Sódio**

Luis Felipe de Moraes Girodo

Trabalho de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. Adilson José da Silva

São Carlos – SP

2025

**BANCA EXAMINADORA**

Orientador: Adilson José da Silva – Universidade Federal de São Carlos

Convidado: Henrique Carvalhais Milanezi – Universidade Federal de São Carlos

Professor da Disciplina: Luís Augusto Martins Ruotolo – Universidade Federal de São Carlos

Trabalho de Graduação apresentado no dia oito de dezembro de 2025 perante a seguinte banca examinadora:

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e ao meu irmão, por acreditarem e por me apoiarem, sem o seu apoio, não teria conseguido alçar meus sonhos. Aos familiares queridos, em especial ao meu tio Ronêi (in memoriam), cuja memória se fez presente em todo o meu trajeto acadêmico, servindo de inspiração para a minha curiosidade e para a busca da compreensão sobre o funcionamento das coisas.

Agradeço a todos os professores que me acompanharam, auxiliando e contribuindo para o meu aprendizado. Em especial, agradeço ao meu orientador, Adilson, pela oportunidade de conhecer o meio acadêmico por meio da iniciação científica e por ter embarcado comigo em um projeto complexo, fora da nossa zona de conforto.

Por fim, agradeço a todos os amigos que fiz ao longo destes anos de graduação. Sou grato por todo o apoio nos estudos, pelos abraços, pelo carinho e companheirismo. Não poderia ser mais grato por ter conhecido pessoas tão especiais, que fizeram e fazem a diferença em minha vida.

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo identificar e analisar os pontos críticos no processo produtivo do surfactante Nonilfenol 9,5 EO Sulfato de Sódio que favorecem a ocorrência de contaminações microbiológicas, visando a proposição de melhorias operacionais para garantir a qualidade final do produto. A metodologia adotada consistiu em uma análise comparativa retrospectiva de dados industriais coletados no período de 17 meses, entre 2024 e 2025, confrontando detalhadamente cinco produções que apresentaram desvios microbiológicos com cinco produções de controle isentas de contaminação. A investigação revelou que a vulnerabilidade do sistema não deriva de um fator isolado, mas sim da interação entre a instabilidade operacional e a ineficiência nas etapas de correção e homogeneização. Os resultados demonstraram que os lotes contaminados apresentaram variações significativas em parâmetros críticos como pH, cor e teor de insulfatados, indicando falhas na eficiência das reações de sulfonação e sulfatação. Observou-se que essa instabilidade processual obriga à realização de múltiplas intervenções para ajustes, o que prolonga o tempo de processamento e atrasa a adição do conservante (formol). Esse atraso gera vulnerabilidade, onde o produto, permanece exposto e suscetível à proliferação microbiana antes da estabilização completa. Como conclusão, o estudo propõe a mudança da ordem de acertos realizados no produto, além da antecipação do início da recirculação para garantir a homogeneidade simultânea à produção e sugere a implementação de um sistema de registros dedicado exclusivamente às etapas de acerto, medidas essenciais para reduzir a variabilidade do processo e assegurar a conformidade.

**Palavras-chave:** sulfonação; sulfatação; controle microbiológico; surfactantes aniônicos; instabilidade de processo; variabilidade operacional.

**ABSTRACT**

This study aims to identify and analyze critical points in the production process of the surfactant Nonylphenol 9,5 EO Sodium Sulfate that favor the occurrence of microbiological contamination, with the goal of proposing operational improvements to guarantee the final product quality. The methodology adopted consisted of a retrospective comparative analysis of industrial data collected over a 17-month period, between 2024 and 2025, comparing in detail five productions that presented microbiological deviations with five productions free of contamination. The investigation revealed that the vulnerability of the system does not derive from an isolated factor, but rather from the interaction between operational instability and inefficiency in the correction and homogenization steps. The results demonstrated that the contaminated batches presented significant variations in critical parameters such as pH, color, and insulfate content, indicating failures in the efficiency of the sulfonation and sulfation reactions. It was observed that this process instability requires multiple interventions for adjustments, which prolongs the processing time and delays the addition of the preservative (formaldehyde). This delay creates vulnerability, where the product remains exposed and susceptible to microbial proliferation before complete stabilization. In conclusion, the study proposes changing the order of adjustments made to the product, as well as anticipating the start of recirculation to ensure homogeneity simultaneous to production, and suggests the implementation of a record-keeping system dedicated exclusively to the adjustment steps, essential measures to reduce process variability and ensure compliance.

## SUMÁRIO

<b>Banca Examinadora.....</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimentos.....</b>	<b>ii</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>iv</b>
<b>Sumário.....</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas e Quadros.....</b>	<b>vii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>2. 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
2.1 Planta de geração de SO <sub>3</sub> por queima de enxofre.....	6
2.2 Sulfonação.....	9
2.3 Sulfatação.....	10
2.4 Etapas pós-reacionais: Ajustes e estabilização do produto.....	12
2.5 Biodegradação de surfactantes etoxilados e etoxissulfatados.....	14
2.6 Controle microbiológico em processos de Sulfonação e Sulfatação.....	16
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>19</b>
3.1 Caracterização do processo produtivo.....	19
3.2 Delineamento do estudo e seleção dos dados.....	19
3.3 Fontes de dados e documentação.....	20
3.4 Parâmetros analisados e métodos analíticos.....	21
3.5 Metodologia de análise comparativa.....	22
3.5.1 Tratamento estatístico dos dados.....	22
3.5.2 Análise descritiva e variabilidade.....	22
3.6 Considerações éticas e de confidencialidade.....	23
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
4.1 Histórico de contaminações.....	24
4.2 Análise comparativa: Indicadores operacionais.....	26
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>36</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>39</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>40</b>

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1</b>	Fluxograma simplificado da planta de geração de SO <sub>3</sub> por queima de enxofre	7
<b>Figura 2</b>	Estrutura química do nonilfenol etoxilado (NPEO).	8
<b>Figura 3a</b>	Médias do parâmetro MA-588 (Matéria ativa)	27
<b>Figura 3b</b>	Médias do parâmetro MA-638 (Índice de acidez).	28
<b>Figura 3c</b>	Médias do parâmetro MA-658 (Sólidos, não voláteis ou matéria ativa)	28
<b>Figura 3d</b>	Médias do parâmetro MA-722 (Insulfatados)	29
<b>Figura 3e</b>	Médias do parâmetro MA-729 (pH)	29
<b>Figura 3f</b>	Médias do parâmetro MA-985 (NaOH)	30
<b>Figura 3g</b>	Médias do parâmetro MA-1288 (Cor)	30
<b>Figura 3h</b>	Médias do parâmetro MA-1289 (Sulfonados)	31

**LISTA DE TABELAS E QUADROS****LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b>	Indicadores de desempenho produtivo por ordem de produção.	26
<b>Tabela 2</b>	Média dos parâmetros agrupados.	32
<b>Tabela 3</b>	Variância dos dados de produção.	33
<b>Tabela 4</b>	Variância corrigida para os dados de produção	34
<b>Tabela A.1</b>	Média de resultados por ordem de produção.	40

**LISTA DE QUADROS**

<b>Quadro 1</b>	Métodos analíticos e requisitos de qualidade do produto.	21
<b>Quadro 2</b>	Histórico de contaminações microbiológicas (2024-2025).	24

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os materiais provenientes dos processos de sulfonação e sulfatação são amplamente conhecidos por sua função como agentes tensoativos, chamados de surfactantes (do inglês *surface active agents*). Trata-se de compostos químicos capazes de reduzir a tensão superficial entre diferentes fases, como líquidos e sólidos, característica derivada de sua estrutura anfifílica, composta por uma extremidade hidrofílica e outra hidrofóbica. Essa configuração molecular confere a esses compostos a capacidade de promover emulsificação, dispersão e solubilização, tornando-os indispensáveis em formulações de diversos setores industriais (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Do ponto de vista químico, os processos de sulfatação e sulfonação envolvem transformações fundamentais que conferem propriedades tensoativas aos compostos orgânicos. A sulfatação consiste na reação de álcoois graxos ou etoxilados com agentes sulfatantes, como trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), resultando na formação de sulfatos orgânicos, entre eles, o lauril sulfato de sódio (SLS), um dos surfactantes aniônicos mais utilizados na indústria cosmética e de limpeza. Esse processo ocorre tipicamente em condições controladas de temperatura e umidade, uma vez que o  $\text{SO}_3$  é altamente reativo e pode gerar subprodutos indesejados na ausência de controle rigoroso dos parâmetros operacionais (FALBE, 1987). A estrutura obtida apresenta excelente capacidade detergente e espumante, motivo pelo qual é amplamente empregada em shampoos, sabonetes líquidos e detergentes domésticos.

Por sua vez, a sulfonação promove a introdução de grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) em substratos orgânicos aromáticos ou alifáticos, geralmente utilizando o próprio  $\text{SO}_3$ , gases sulfonantes ou intermediários sulfonantes. No caso dos alquilbenzenos lineares, esse processo origina o LAS (ácido linear alquilbenzeno sulfônico), um dos principais surfactantes aniônicos utilizados mundialmente devido ao seu alto poder desengordurante, boa biodegradabilidade e custo competitivo. A reação de sulfonação exige controle preciso para evitar degradações térmicas, formação de subprodutos aromáticos indesejados e excesso de cor, fatores que impactam diretamente a qualidade final do surfactante (KIRK-OTHMER, 2014).

A aplicação dos surfactantes abrange, principalmente, os segmentos de cosméticos, limpeza doméstica, farmacêutico e revestimentos. Segundo dados da Grand View Research, o mercado global de surfactantes alcançou mais de US\$ 45,2 bilhões em 2024, com projeção

de atingir aproximadamente US\$ 71,7 bilhões em 2033, impulsionado pela crescente demanda por produtos de higiene pessoal e limpeza residencial. Relatórios recentes da Fortune Business Insights reforçam esse cenário, indicando que o mercado registrou valor de US\$ 45,18 bilhões em 2023 e deve crescer para US\$ 70,13 bilhões até 2032, com uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 4,9%. O estudo destaca ainda que os surfactantes aniônicos, categoria que inclui compostos amplamente utilizados na limpeza doméstica, como o lauril sulfato de sódio (SLS) e o ácido linear alquilbenzeno sulfônico (LAS), representam o maior segmento de mercado, principalmente pela sua eficiência e (GRAND VIEW RESEARCH, 2024; FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2023). A região Ásia-Pacífico mantém-se como líder global, respondendo por mais de 40% da participação do mercado em 2023, impulsionada pela expansão industrial e pelo aumento no consumo de produtos de higiene.

No contexto nacional, o setor de Home Care corresponde a uma parcela expressiva da indústria química brasileira, o que evidencia a relevância estratégica desses compostos para o abastecimento do mercado consumidor. Além dos aspectos estritamente químicos, observa-se uma mudança significativa no cenário industrial global. A crescente preocupação ambiental tem incentivado a busca por surfactantes sustentáveis ou bio-baseados, desenvolvidos a partir de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais, álcoois graxos derivados de biomassa ou açúcares. Esse movimento é impulsionado tanto por pressões regulatórias quanto pelo aumento da consciência ambiental dos consumidores, criando demanda por alternativas com menor impacto ecotoxicológico, maior biodegradabilidade e menor pegada de carbono. Relatórios recentes da Fortune Business Insights reforçam essa tendência, destacando que o setor tem investido em rotas de produção mais eficientes, catalisadores verdes e processos com menor geração de resíduos (HOLMBERG et al., 2003).

Apesar da consolidação tecnológica e do crescimento expressivo do mercado de surfactantes, a produção desses compostos em escala industrial ainda enfrenta desafios significativos relacionados ao controle microbiológico. A contaminação pode ocorrer em diferentes estágios do processo, desde a manipulação das matérias-primas até as etapas de tancagem, passando pela aplicação de correções operacionais e pelas operações de transferência, como o carregamento em veículos e o envase final. Os pontos críticos estão associados sobretudo às instabilidades intrínsecas do processo, nas quais ajustes operacionais tornam-se recorrentes e interdependentes: uma correção realizada para atender determinado parâmetro pode influenciar outros, gerando a necessidade de novas intervenções e ampliando

as oportunidades de exposição do produto. As correções de pH, que são as mais frequentes, realizadas por meio da dosagem de hidróxido de sódio, ácido cítrico e outros aditivos, como o formol, ilustram essa dinâmica, aumentando a vulnerabilidade a microrganismos provenientes do ambiente. Soma-se a isso o fato de que o surfactante em estudo precisa atender à especificação de pH final próximo ao neutro, condição que reduz a barreira antimicrobiana natural e favorece o crescimento microbiano caso ocorram desvios. Em conjunto, a elevada frequência de intervenções, a variabilidade operacional e a sensibilidade dos parâmetros tornam o processo particularmente suscetível a contaminações que podem comprometer a qualidade, a estabilidade e a segurança dos produtos.

Uma vez que esses produtos são utilizados diretamente pela população em itens presentes no cotidiano, como shampoos, sabonetes, detergentes e diversos outros produtos de higiene, torna-se imprescindível o atendimento às normas regulatórias e aos padrões de qualidade vigentes. Entre os parâmetros de controle, a prevenção da contaminação microbiológica assume papel central. A presença de microrganismos pode comprometer a integridade do produto, provocar desconfortos ao usuário e, em situações mais graves, representar riscos significativos à saúde. Além disso, a proliferação microbiana acelera a degradação dos materiais, inviabiliza a comercialização e afeta diretamente tanto a reputação da marca quanto a segurança do consumidor.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece, por meio da resolução da diretoria colegiada (RDC) nº 48/2013, os critérios para a produção e comercialização de cosméticos e produtos de higiene pessoal. Essa norma define os requisitos necessários para a regularização, fabricação, comercialização e rotulagem desses produtos no território nacional, classificando-os em duas categorias: produtos de Grau 1, que apresentam risco reduzido e exigem requisitos técnicos mais simples; e produtos de Grau 2, de maior complexidade, que demandam comprovação de segurança, eficácia ou informações específicas adicionais.

A resolução também estabelece diretrizes rigorosas para Boas Práticas de Fabricação (BPF), abrangendo desde o controle de matérias-primas e embalagens até o treinamento de colaboradores e o monitoramento das condições de higiene das instalações. Além disso, define limites microbiológicos e requisitos de controle de qualidade que devem ser atendidos para garantir a integridade, estabilidade e segurança dos produtos durante todo o seu ciclo de vida. Outro ponto fundamental da RDC nº 48/2013 é a obrigatoriedade de um dossiê técnico

contendo estudos de segurança, avaliação toxicológica e justificativa do uso de cada ingrediente, prática essencial para assegurar que os produtos não representem risco ao consumidor.

No âmbito da rotulagem, a norma exige a presença de informações claras e completas, incluindo composição, modo de uso, advertências, identificação do lote, validade e dados do fabricante ou importador. Ademais, prevê que as empresas responsáveis disponham de um responsável técnico habilitado, assegurando a conformidade com critérios sanitários e de segurança. Dessa forma, a RDC nº 48/2013 constitui um marco regulatório fundamental para garantir que produtos cosméticos e de higiene comercializados no Brasil atendam a padrões de qualidade e segurança compatíveis com as exigências de saúde pública.

Diante desse cenário operacional e da crescente exigência regulatória aplicada aos surfactantes, torna-se essencial compreender de forma aprofundada os fatores que favorecem a contaminação microbiológica ao longo do processo produtivo. A identificação de pontos críticos especificamente associados às instabilidades do processo, como correções frequentes, ajustes interdependentes e etapas que demandam aberturas do sistema, é fundamental para elucidar como esses eventos operacionais influenciam a qualidade final do produto. A partir dessa análise, a proposição de práticas preventivas e de atenção operacional pode contribuir para minimizar perdas por contaminação, reduzir a necessidade de reprocessamentos e retrabalhos, e diminuir a dependência do uso corretivo de biocidas, cujo emprego não apenas eleva os custos industriais, como também reduz o valor de mercado de produtos destinados a aplicações sensíveis. Assim, o estudo se justifica pela necessidade de aprimorar o controle microbiológico em um setor de grande relevância econômica e sanitária, garantindo conformidade regulatória, segurança do consumidor e eficiência produtiva.

Diante desse contexto, o presente estudo tem como objetivo geral identificar, sob a perspectiva microbiológica, os pontos críticos do processo produtivo que influenciam a ocorrência de contaminações em formulações contendo surfactantes.

Para alcançar esse propósito, será realizada uma análise comparativa retrospectiva de dados históricos de produção coletados ao longo de 24 meses, entre 2023 e 2025, em uma unidade industrial produtora de surfactantes destinados ao setor de Home Care. Serão analisadas dez produções em escala de granel, com foco nas tancagens finais, sendo cinco produções que apresentaram contaminação microbiológica próxima ao período de fabricação e cinco produções selecionadas aleatoriamente em períodos temporalmente próximos às

contaminadas, mas sem registros de desvios microbiológicos. A investigação buscará compreender as diferenças operacionais que contribuíram para os eventos de contaminação, identificando práticas e condições associadas aos desvios.

Será avaliado também se a frequência de correções ao longo do processo e a instabilidade do pH, parâmetros frequentemente associados a ajustes operacionais, apresentam relação direta com a maior incidência de contaminações. Considera-se ainda que produtos destinados ao envase em contêineres usualmente demandam aplicação de biocidas, reforçando a importância de identificar previamente as vulnerabilidades do processo que podem comprometer a qualidade final do produto.

Dessa forma, pretende-se ampliar o entendimento sobre os fatores críticos associados à contaminação microbiológica na produção de surfactantes, contribuindo para a adoção de medidas preventivas que favoreçam maior aderência às boas práticas de fabricação e apoiem a tomada de decisões que resultem em uma produção mais segura e consistente.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

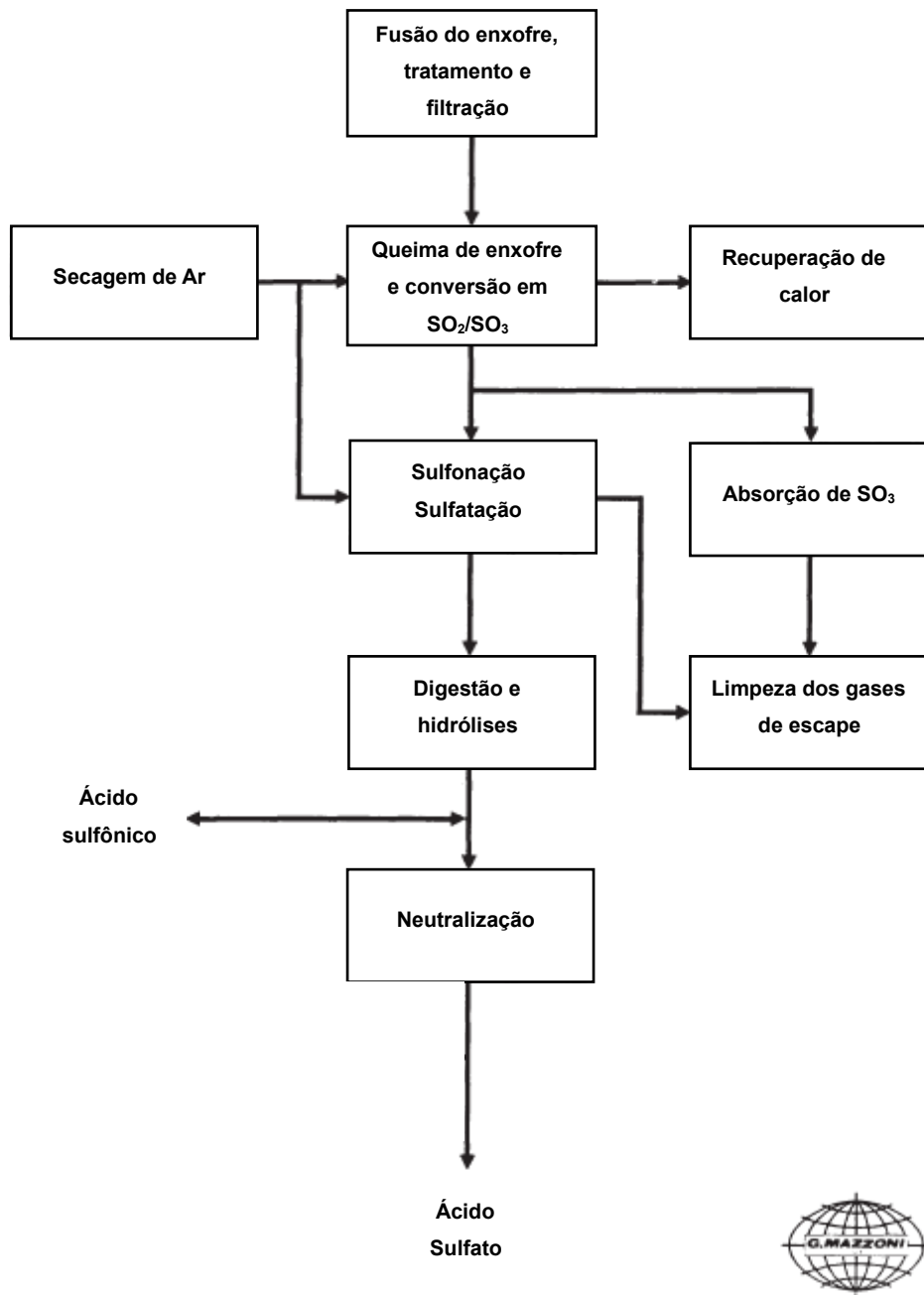
### 2.1 PLANTA DE GERAÇÃO DE SO<sub>3</sub> POR QUEIMA DE ENXOFRE

A produção de surfactantes aniônicos em escala industrial exige uma alimentação contínua e controlada de trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), uma vez que este é o principal reagente empregado nas etapas de sulfonação e sulfatação. Nas plantas modernas, essa geração ocorre predominantemente pela queima de enxofre elementar, em um sistema integrado que engloba fusão, combustão, conversão catalítica e diluição do gás produzido. Conforme descrito por Groot (1991), esse arranjo constitui o padrão tecnológico amplamente estabelecido na indústria de detergentes devido à sua eficiência, confiabilidade e capacidade de operar em regime contínuo.

O processo inicia-se com a fusão do enxofre sólido, seguida por uma etapa de filtração para remoção de impurezas que poderiam comprometer a eficiência da combustão ou envenenar o catalisador. O enxofre fundido é então alimentado ao queimador, onde reage com ar seco, produzindo dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). A qualidade desse ar, principalmente o seu teor de umidade, é um parâmetro crítico, pois a presença de água favorece a formação de ácido sulfúrico indesejado nas etapas subsequentes. Na sequência, a corrente gasosa contendo SO<sub>2</sub> é direcionada ao sistema de conversão catalítica, contendo pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), onde ocorre a oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> em reações intensamente exotérmicas.

Após a conversão, o SO<sub>3</sub> gerado é misturado a uma corrente adicional de ar seco, promovendo sua diluição até a concentração necessária para a alimentação dos reatores de processo. Essa etapa de diluição assegura estabilidade térmica e evita reações descontroladas com os substratos orgânicos, que podem degradar sob excesso de SO<sub>3</sub>. A organização operacional é apresentada na Figura 1, que esquematiza as etapas produtivas em blocos.

**FIGURA 1 – Fluxograma simplificado da planta de geração de SO<sub>3</sub> por queima de enxofre.**



**FONTE:** Adaptado de GROOT (1991)

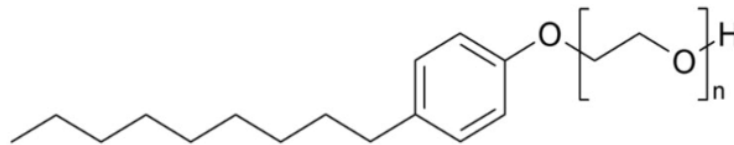
O controle preciso dessas etapas é determinante para o rendimento e a qualidade do produto. Variações no teor de umidade, por exemplo, podem reduzir a seletividade das reações e favorecer a formação de ácidos fortes, enquanto oscilações térmicas na conversão catalítica alteram a concentração de SO<sub>3</sub> disponível, afetando desde a cinética de absorção e

de reação até a formação de subprodutos. Tanto Groot (1991) quanto Falbe (1986) destacam que pequenas instabilidades no fornecimento do  $\text{SO}_3$  podem comprometer a performance dos reatores de processo, sejam eles CSTRs, reatores de filme ou sistemas em cascata, prejudicando parâmetros como acidez livre, cor e teor de matéria ativa do surfactante final.

No processo de interesse, o Nonilfenol Etoxilado (NPEO) é a matéria-prima avaliada com a presença média de 9,5 unidades etoxiladas que confere características favoráveis para sua posterior sulfonação e Sulfatação, junto ao trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), resultando no surfactante final nonilfenol 9,5 EO sulfato de sódio.

A estrutura química geral do NPEO é apresentada na Figura 2, a qual ilustra a combinação entre a porção hidrofóbica e a porção hidrofílica, elementos determinantes para sua reatividade e desempenho na planta.

**FIGURA 2 – Estrutura química do nonilfenol etoxilado (NPEO).**



**FONTE:** Zona de Pinturas (s.d.).

A qualidade e o perfil molecular do NPEO influenciam diretamente sua reatividade com  $\text{SO}_3$ . Impurezas hidrofílicas podem acelerar a absorção de  $\text{SO}_3$  de maneira não controlada. Além disso, a presença de etoxilados livres ou cadeias curtas pode aumentar a formação de subprodutos ácidos, afetando a viscosidade, a acidez residual e a qualidade final do surfactante. Parâmetros como distribuição de massa molar, umidade e presença de oligômeros de baixo grau de etoxilação são indicadores monitorados pela indústria, dada a forte correlação entre composição da matéria-prima e comportamento reacional.

Assim, compreender a interação entre a planta de geração de  $\text{SO}_3$ , seus parâmetros operacionais e as características estruturais do NPEO é essencial para interpretar as etapas de sulfonação e sulfatação discutidas nas seções seguintes. Essa compreensão fornece a base necessária para avaliar o desempenho dos reatores em série, a estabilidade operacional do processo produtivo e o perfil final do surfactante obtido.

## 2.2 SULFONAÇÃO

A sulfonação constitui uma das etapas fundamentais na produção de surfactantes aniônicos, caracterizando-se pela introdução de um grupo sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) em um substrato orgânico, trata-se de um processo controlado e sensível às condições operacionais, já que a seletividade da reação depende diretamente da forma como o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) é disponibilizado e incorporado ao meio. Conforme descrito no *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (KIRK-OTHMER, 2014), a sulfonação com  $\text{SO}_3$  gasoso diluído em ar seco é considerada a rota industrial mais eficiente, devido ao elevado grau de conversão, menor formação de resíduos e controle preciso da reação. Nessa abordagem, o  $\text{SO}_3$  atua reagindo rapidamente com substratos aromáticos para formar ácidos sulfônicos com elevada reatividade e excelente desempenho como intermediários tensoativos.

O mecanismo da sulfonação aromática é essencialmente eletrofílico: o  $\text{SO}_3$  ataca o anel aromático, formando um complexo  $\sigma$  intermediário que posteriormente evolui para o ácido sulfônico. Por ser uma reação fortemente exotérmica, a dissipação eficiente de calor é indispensável, especialmente nas etapas iniciais de contato entre o reagente gasoso e o substrato líquido. Pequenas variações de temperatura podem induzir reações secundárias, degradações térmicas e escurecimento da matriz orgânica, fenômenos amplamente documentados na literatura técnica (KIRK-OTHMER, 2014), de forma que no processo estudado, é controlado na faixa de 45-55 °C. Da mesma forma, a presença de umidade na corrente gasosa reduz significativamente a seletividade, favorecendo a formação de ácido sulfúrico o que compromete o rendimento e aumenta a acidez residual do produto.

Neste contexto, diversas configurações de reatores podem ser usadas na sulfonação, incluindo reatores de filme fino, reatores de leito e sistemas de dispersão gasosa. Entretanto, plantas que operam com CSTRs em série, como no processo analisado neste trabalho, adotam um arranjo que favorece a robustez operacional e o controle gradativo da conversão. Nesse tipo de configuração, o  $\text{SO}_3$  é alimentado de forma fracionada ao longo dos estágios, o que evita picos de concentração do reagente e permite que cada reator atue como um ponto de estabilização intermediária do sistema. Além disso, a agitação constante mantém o substrato bem disperso. Conforme apontado por Falbe (1987), esse tipo de operação é especialmente

vantajoso quando o substrato apresenta sensibilidade térmica ou comportamento de viscosidade variável, características frequentemente observadas em etoxilados.

A eficiência da sulfonação é influenciada por vários parâmetros operacionais críticos, entre eles: concentração do  $\text{SO}_3$  diluído, umidade do ar, taxa de alimentação do substrato, eficiência de dispersão gás-líquido, temperatura local em cada estágio e tempo total de residência. Alterações nesses fatores podem modificar o perfil de subprodutos, aumentar a acidez livre, prejudicar a cor do produto ou comprometer a formação do ácido sulfônico desejado. Em sistemas que possuem etapas posteriores de sulfatação, como é o caso do processo analisado neste estudo, a estabilidade e a qualidade do ácido sulfonado também influenciam diretamente o desempenho da etapa seguinte, já que reações incompletas ou formação excessiva de resíduos podem afetar negativamente o comportamento reacional.

Por fim, a sulfonação desempenha papel crucial na definição das propriedades do surfactante final, determinando não apenas sua estrutura química, mas também sua estabilidade hidrolítica e sua compatibilidade com reagentes utilizados nas etapas seguintes, como bases de neutralização ou agentes sulfatantes.

### 2.3 SULFATAÇÃO

A sulfatação constitui uma das etapas mais relevantes na produção industrial de surfactantes aniônicos, especialmente quando se trata da modificação de álcoois graxos e etoxilados. Nessa reação, grupos hidroxila presentes no substrato são convertidos em grupos sulfato ( $-\text{OSO}_3\text{H}$ ), originando compostos que, após neutralização, apresentam excelente capacidade tensoativa e ampla compatibilidade com sistemas aquosos. De acordo com Falbe (1996), o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) diluído em ar seco permanece como a rota mais seletiva e industrialmente adotada, por permitir controle preciso da energia liberada, da formação de subprodutos e das condições de transferência de massa.

O processo envolve o ataque do  $\text{SO}_3$  ao oxigênio do grupo hidroxila, formando inicialmente um intermediário sulfato ácido instável, altamente reativo e que pode sofrer degradação térmica caso o processo não seja conduzido em condições adequadas de temperatura e diluição do  $\text{SO}_3$ . A etapa subsequente de neutralização estabiliza esse intermediário, convertendo-o em seu respectivo sal aniônico. A sensibilidade dessa reação

exige condições muito bem controladas, já que pequenas oscilações térmicas ou de umidade podem alterar significativamente a seletividade, conforme descrito por Falbe (1996), especialmente em substratos que incluem unidades de óxido de etileno, como os etoxilados.

No contexto produtivo, a sulfatação pode ser conduzida por diferentes configurações reacionais; entretanto, na planta estudada, o processo é realizado predominantemente em reatores do tipo cascata, nos quais o substrato avança por estágios sucessivos sob agitação controlada. Esse arranjo permite um tempo de residência mais longo e melhor robustez operacional, favorecendo a homogeneidade da mistura e facilitando o controle de variáveis críticas, como temperatura e distribuição de  $\text{SO}_3$ . Em cada estágio, o reagente gasoso é incorporado de forma gradual, evitando picos locais de concentração que poderiam promover degradação térmica, escurecimento do produto ou sobre-sulfatação, fenômenos particularmente relevantes para substratos etoxilados sensíveis. Embora reatores de filme descendente (*falling film reactor*) representem a tecnologia de maior seletividade na indústria devido ao tempo de residência reduzido e à rápida dissipação de calor, sua aplicação é mais adequada a sistemas menos viscosos e altamente estáveis termicamente. No caso do nonilfenol 9,5 EO, a viscosidade mais elevada tende a limitar a performance do filme descendente, tornando o reator em cascata uma solução mais viável.

A qualidade do substrato exerce influência determinante sobre o desempenho da Sulfatação, por exemplo os álcoois graxos, apresentam maior viscosidade e menor mobilidade molecular, exigindo temperaturas superiores para que a reação ocorra de modo eficiente. Já os etoxilados, são mais sensíveis à degradação térmica e à presença de água, podendo gerar subprodutos indesejados. Em situações de diluição inadequada do  $\text{SO}_3$ , são observadas reações laterais que prejudicam a cor, o rendimento e a estabilidade hidrolítica. Assim, a umidade do sistema, a taxa de alimentação e a diluição do  $\text{SO}_3$ , tipicamente entre 1,5% e 4,5% v/v.

Após a reação, o produto resultante consiste no ácido sulfato orgânico, que não possui estabilidade química suficiente para armazenamento prolongado. Por esse motivo, a etapa de neutralização é considerada crucial, sendo conduzida com hidróxido de sódio, que converte o ácido em seu respectivo sal aniônico, reduzindo sua instabilidade térmica e hidrolítica. Entretanto, por também ser uma reação exotérmica, esta etapa requer controle de agitação, temperatura e taxa de dosagem, através do controle do agitador, vazões de trocas de calor e fornecimento das matérias primas, uma vez que condições inadequadas podem provocar

escurecimento, formação excessiva de espuma e conversão incompleta. A necessidade de condições bem controladas, como documentada por Falbe (1996), destaca a correlação direta entre estabilidade térmica, pureza do substrato e desempenho do surfactante final.

Durante o processo, existem requisitos específicos de monitoramento devido à presença das unidades etoxiladas, que são reconhecidamente sensíveis a oscilações térmicas e à ação de  $\text{SO}_3$  concentrado. Pequenas variações no controle de calor podem gerar degradação oxidativa da cadeia etoxilada, resultando em alteração da viscosidade, aumento da acidez residual que impactam diretamente a cor do surfactante. Assim, a integração entre qualidade da matéria-prima, eficiência do sistema de diluição de  $\text{SO}_3$  e estabilidade térmica do reator é essencial para atingir um produto com desempenho satisfatório e dentro das especificações industriais.

Em síntese, é um processo altamente seletivo que depende de uma combinação rigorosa de controle térmico, qualidade de matéria-prima e tipo de reator. Embora seja uma etapa rápida do ponto de vista cinético, sua sensibilidade operacional exige atenção contínua, uma vez que quaisquer desvios podem repercutir na qualidade final, no rendimento e na estabilidade do surfactante produzido. As características do produto, como a acidez residual, teor de matéria ativa e estabilidade hidrolítica, derivam diretamente da eficiência desta etapa, destacando a importância de sua correta condução no conjunto da produção industrial de surfactantes aniônicos.

#### **2.4 ETAPAS PÓS-REAIONAIS: AJUSTES E ESTABILIZAÇÃO DO PRODUTO.**

Após as etapas de produção e neutralização, o produto é encaminhado para a etapa de homogeneização, tipicamente realizada por meio de recirculação contínua no tanque. A recirculação desempenha papel crítico no processo, pois promove a uniformização completa, eliminando gradientes de concentração e garantindo que ajustes realizados posteriormente sejam distribuídos de forma homogênea. Essa uniformização é indispensável para assegurar que as amostras analíticas representem fielmente o produto, já que sistemas mal misturados podem levar a interpretações incorretas sobre pH, teor de matéria ativa, acidez residual e cor. Contudo, surfactantes recém-neutralizados apresentam tendência natural à formação de espuma. Por isso, a taxa de recirculação deve ser cuidadosamente ajustada para evitar arraste

de ar e geração excessiva de espuma, que pode interferir em medições volumétricas, leitura de densidade e controle operacional.

Durante a recirculação, são realizadas diversas correções operacionais, entre as quais se destaca a adição de ácido cítrico, empregado para ajustes finos e para a formação de sistemas tamponados quando a formulação exige pH próximo à neutralidade, sendo previamente preparado na forma de solução neutralizada em recipiente externo e, posteriormente, inserido no sistema de recirculação para aplicação na tancagem. Essa estratégia reduz flutuações no pH final do produto e diminui a necessidade de correções sucessivas, fator que, além de facilitar a operação, reduz riscos de instabilidade ou de variações associadas à hidrólise ou à presença de acidez residual. A adição controlada de ácido cítrico é particularmente importante quando o processo apresenta histórico de oscilações operacionais, sobretudo na neutralização, onde variações podem deslocar significativamente o pH.

Outro ajuste comum nessa etapa é a incorporação de matéria-prima não sulfatada (insulfatados), sendo o Nonifenol 9,5 EO, utilizada para corrigir parâmetros como teor de matéria ativa, viscosidade e fluidez. Esses ajustes tornam-se especialmente relevantes quando desvios no processo reacional ou durante a neutralização resultam em produtos com características físico-químicas fora de especificação.

No contexto microbiológico, produtos que apresentam pH próximo ao neutro tornam-se mais suscetíveis ao crescimento de microrganismos, especialmente durante armazenamento prolongado em tanques. Para reduzir esse risco, a adição de formol é uma prática industrial utilizada em intermediários e insumos técnico-industriais, atuando como agente biocida de amplo espectro. Sua aplicação, entretanto, deve respeitar limites regulatórios e ser restrita a produtos não destinados ao contato direto com o consumidor. A adição de formol durante a recirculação assegura distribuição homogênea do agente antimicrobiano, ampliando sua eficiência e garantindo maior proteção do sistema contra contaminações.

É importante destacar que, embora essas correções sejam necessárias do ponto de vista técnico e operacional, cada intervenção representa um momento de abertura do sistema ou de adição de insumos externos, o que aumenta a exposição do produto a potenciais fontes de contaminação microbiológica. A necessidade de múltiplas correções sucessivas, frequentemente observada quando há instabilidades no processo de neutralização ou

variações na qualidade das matérias-primas, amplia ainda mais essa vulnerabilidade. Além disso, a especificação de pH próximo ao neutro, embora desejável do ponto de vista de aplicação e compatibilidade com formulações, reduz a capacidade antimicrobiana intrínseca do produto, tornando o controle microbiológico uma preocupação ainda mais relevante nas etapas subsequentes de armazenamento e envase.

Assim, as etapas pós-reacionais, compostas por recirculação, correções químicas, tamponamento e controle microbiológico, desempenham papel indispensável na definição da qualidade final dos surfactantes produzidos. Embora a reação química inicial determine a estrutura molecular do tensoativo, é nesse conjunto de operações posteriores que se consolida sua estabilidade, uniformidade e conformidade técnica, determinando sua performance industrial e reduzindo riscos de desvios que podem impactar processos subsequentes. A compreensão dessas operações e de suas implicações sobre a qualidade microbiológica do produto constitui base essencial para a análise dos fatores críticos que serão abordados nas seções seguintes deste trabalho

## **2.5 BIODEGRADAÇÃO DE SURFACTANTES ETOXILADOS E ETOXISSULFATADOS**

A presença de micro-organismos capazes de degradar surfactantes aniônicos e não iônicos, incluindo moléculas estruturalmente complexas como etoxilados e seus derivados sulfatados, representa um fator crítico nos processos industriais que envolvem Nonilfenol Etoxilado (NPEO) sulfonado e posteriormente sulfatado. Embora os etoxilados de nonilfenol apresentem reconhecida resistência à biodegradação completa em ambientes naturais, diversos estudos demonstram que essas moléculas não são recalcitrantes do ponto de vista microbiológico, podendo ser degradadas parcial ou totalmente por consórcios microbianos adaptados.

Ventura-Gutiérrez (2021) evidenciou que cadeias etoxiladas longas, incluindo NPEO<sub>9-10</sub>, podem sofrer clivagem de grupos etoxilados e redução do grau de etoxilação por bactérias especializadas, especialmente em ambientes com mistura de fontes orgânicas e presença de aceptores alternativos de elétrons. Esses mecanismos incluem oxidação da cadeia polioxi-etilênica e abertura progressiva dos grupos de óxido de etileno (EO), resultando na

formação de oligômeros mais curtos e metabólitos fenólicos intermediários, todos eles marcadores relevantes de degradação inicial. No contexto industrial, isso implica que o NPEO 9,5 EO utilizado como matéria-prima não é microbiologicamente inerte. Pelo contrário, micro-organismos adaptados podem iniciar a degradação mesmo antes da sulfonação, especialmente em condições de pH neutro e com presença de nutrientes residuais.

Após a sulfonação e subsequente sulfatação, o produto gerado, Nonilfenol Etoxilado Sulfato de Sódio (um surfactante aniônico etoxissulfatado), apresenta um perfil de suscetibilidade microbiológica semelhante ao observado para outras moléculas da classe dos alquil éter sulfatos (AES). Paulo et al. (2017) demonstraram que surfactantes etoxissulfatados, como o lauril éter sulfato de sódio (SLES), podem ser degradados por diferentes gêneros bacterianos, com destaque para *Pseudomonas*, *Comamonas* e *Aeromonas*, capazes de utilizar essas moléculas como fonte de carbono sob condições oxigênio-limitadas e mesmo em ambiente desnitrificante.

Os resultados experimentais desses autores revelam que espécies como *Pseudomonas stutzeri* e *Pseudomonas nitroreducens* conseguem degradar surfactantes etoxissulfatados acima da concentração de micelização crítica (CMC), realizando tanto a clivagem do éter (cadeia etoxilada) quanto a clivagem do éster sulfato, com liberação direta de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Esses mecanismos são diretamente aplicáveis ao Nonilfenol Etoxilado Sulfato de Sódio, pois, apesar da diferença estrutural do grupo hidrofóbico (cadeia ramificada aromática versus cadeia linear  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ ), a parte etoxissulfatada, onde ocorre o ataque microbiano predominante, é funcionalmente equivalente.

Essa evidência reforça que o produto, mesmo contendo grupos sulfonados e sulfatados, não apresenta barreira antimicrobiana intrínseca, podendo ser metabolizado por micro-organismos presentes no processo produtivo. Essa degradação é especialmente favorecida em condições nas quais o pH permanece próximo da neutralidade por longos períodos. A degradação microbiana tende a ser favorecida em condições como: acúmulo de matéria-prima residual não reagida; presença de etoxilados livres que servem como fonte primária de carbono mais acessível; longos tempos de residência em tanques com recirculação insuficiente ou zonas mortas; temperatura amena (inferior a 40 °C); e queda de teor de ácido residual ou consumo do material insulfatado ao longo do tempo.

Como resultado, micro-organismos capazes de degradar grupos EO ou  $\text{E-SO}_4^-$  podem proliferar, formando populações capazes de sobreviver ao alto teor surfactante e iniciar a

degradação parcial da matriz do produto. Esse processo resulta na liberação de sulfato, alteração do pH local e degradação de cadeias etoxiladas, sinais frequentemente observados em lotes contaminados.

A conjugação dos estudos de Ventura-Gutiérrez (2021) e Paulo et al. (2017) oferece um quadro claro sobre a vulnerabilidade microbiológica de surfactantes etoxilados e etoxissulfatados. Primeiro, mesmo surfactantes considerados difíceis de degradar podem ser atacados por comunidades microbianas adaptadas. Segundo, moléculas etoxiladas e etoxissulfatadas oferecem grupos vulneráveis à clivagem microbiana. Terceiro, processos industriais que operam com pH próximo ao neutro, recirculação intermitente e períodos de espera prolongados favorecem o estabelecimento de biofilmes e contaminação.

Assim, o Nonilfenol Etoxilado 9,5 EO Sulfato de Sódio produzido industrialmente apresenta uma vulnerabilidade microbiológica tecnicamente fundamentada. Esse fato justifica plenamente a necessidade de controle preventivo rigoroso, como a adição estratégica de biocidas (por exemplo, formaldeído), a correção de acidez com ácido cítrico para tamponamento adequado e a eliminação de compostos insulfatados residuais que possam servir como substratos microbianos de fácil acesso.

## **2.6 CONTROLE MICROBIOLÓGICO EM PROCESSOS DE SULFONAÇÃO E SULFATAÇÃO**

O controle microbiológico em sistemas industriais que produzem surfactantes sulfonados e sulfatados é um elemento central para garantir a estabilidade, a segurança e a conformidade regulatória. Embora o processo produtivo do Nonilfenol Etoxilado Sulfato de Sódio apresente inicialmente barreiras naturais, sobretudo durante as etapas de reação, onde o pH costuma se manter em faixa altamente alcalina ( $\text{pH} > 11$ ), essas condições deixam de ser microbiologicamente seguras a partir do momento em que o produto necessita ser ajustado para a especificação final. A redução de pH, etapa obrigatória para atender requisitos de desempenho do produto, transforma o sistema em um meio significativamente mais permissivo ao crescimento microbiano, especialmente para bactérias adaptadas a ambientes com alto teor orgânico e presença de surfactantes etoxilados (Ventura-Gutierrez, 2019).

Nesse contexto, a etapa de neutralização e as subsequentes correções operacionais passam a constituir pontos críticos de controle. A manipulação de agentes neutralizantes, como ácido cítrico, e de correções alcalinas residuais, como hidróxido de sódio, tende a demandar sucessivas intervenções manuais, aumentando o risco de introdução de micro-organismos ambientais. Adicionalmente, a neutralização pode gerar instabilidade de pH ao longo do processo, particularmente quando há dificuldade de tamponamento adequado. Essa oscilação cria janelas temporais nas quais o pH se encontra exatamente na faixa favorável à multiplicação microbiana (entre 6 e 8), intensificando a vulnerabilidade do sistema.

Uma estratégia essencial para mitigação do risco microbiológico é o uso de recirculação contínua ao longo da tancagem. Conforme mencionado anteriormente, a recirculação não apenas garante uniformização do lote, mas também impede a formação de zonas de estagnação, pontos onde a sedimentação e proliferação de micro-organismos podem ocorrer, e assegura que a adição de biocidas, neutralizantes ou insumos de correção seja distribuída de forma homogênea. Além disso, a recirculação melhora substancialmente a representatividade das amostras coletadas para análise microbiológica e físico-química, uma vez que o sistema permanece homogenizado e livre de gradientes de concentração. Em processos que envolvem substâncias com alto potencial de formação de espuma, como surfactantes sulfatados e etoxilados, a recirculação também contribui para dissipar espuma excessiva, reduzindo riscos operacionais e facilitando o controle visual da mistura (Falbe, 1996).

Para complementação do controle microbiológico, emprega-se frequentemente a adição de biocidas, sendo o formol um dos agentes mais utilizados no setor de intermediários industriais devido ao seu amplo espectro de ação e eficácia em matrizes ricas em matéria orgânica. Seu uso se mostra particularmente importante após o ajuste de pH, quando a barreira química do meio se torna menos efetiva. A dosagem de formol deve ocorrer preferencialmente durante a recirculação, garantindo dispersão completa e evitando microambientes desprotegidos. Outros biocidas também podem ser empregados dependendo do tipo de produto, tais como o 2,2-Dibromo-3-Nitripropionamida (DBNPA), embora este seja mais comum em produtos acabados e utilizado em contaminações confirmadas.

Além das medidas químicas, práticas operacionais desempenham papel decisivo no controle microbiológico. Entre elas destacam-se: minimizar o número de correções manuais; evitar desconexões e reconexões desnecessárias durante o carregamento; limitar ao máximo

o tempo do produto em tanques após neutralização; e garantir alinhamento adequado entre controles de processo e limites microbiológicos. A soma desses elementos determina a robustez do controle microbiológico e a capacidade da planta em prevenir a instalação de micro-organismos adaptados a sistemas contendo surfactantes, como já descrito por estudos que demonstram a capacidade de degradação microbiana de etoxilados e etoxissulfatados (Ventura-Gutierrez, 2019; Faille et al., 2014). n

Assim, o conjunto de ações que envolve recirculação eficiente, controle estrito de pH, uso direcionado de biocidas, redução de intervenções operacionais e gestão cuidadosa das fases pós-neutralização constitui a base de um programa efetivo de controle microbiológico para surfactantes derivados de sulfonação e sulfatação. Essas práticas são fundamentais para evitar contaminações, minimizar perdas de produção e assegurar a conformidade sanitária dos produtos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO

A planta industrial opera em regime contínuo para a produção de surfactantes sulfonados e sulfatados, incluindo o Nonilfenol 9,5 EO Sulfato de Sódio. O processo envolve uma etapa inicial de sulfonação conduzida em reatores do tipo CSTRs (reatores tanque agitado contínuo) em série, seguida pela sulfatação, realizada predominantemente em um reator em cascata, embora exista também um reator de filme disponível para outras formulações.

O sistema conta com queimadores para geração de trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) a partir da queima controlada de enxofre elementar, conforme descrito na seção 2.1 da fundamentação teórica. O  $\text{SO}_3$  gerado é utilizado como agente sulfonante e sulfatante nas reações subsequentes. Após as reações, o produto segue para a etapa de neutralização, onde seu pH é ajustado de forma automatizada por meio da adição de hidróxido de sódio (NaOH) para níveis alcalinos ( $\text{pH} > 11$ ), o que também contribui temporariamente para o controle microbiológico.

Em seguida, o material é direcionado aos tanques de tancagem equipados com sistema de recirculação, responsáveis pela homogeneização da mistura e pela representatividade das amostras utilizadas no controle de qualidade. Durante essa etapa, são realizadas correções operacionais quando necessário, incluindo ajustes de pH com ácido cítrico, adição de matéria-prima não sulfatada (insulfatados) e teor de matéria ativa, e aplicação de biocidas como formol. Ao atingir o volume final e apresentar resultados analíticos dentro das especificações estabelecidas, é aprovado para carregamento em veículos de transporte.

A capacidade dos tanques de tancagem é de 60 toneladas (já ajustada para a densidade do produto), sendo que o produto permanece sob recirculação durante todo o período de homogeneização e correções. O tempo médio de residência nos tanques antes da liberação pode estender-se até sete dias corridos em situações que demandam múltiplas correções ou aguardo de resultados analíticos, como análise microbiológica.

#### 3.2 DELINEAMENTO DO ESTUDO E SELEÇÃO DE DADOS

O presente estudo caracteriza-se como uma análise retrospectiva de dados históricos de produção, com abordagem comparativa entre produções que apresentaram contaminação microbiológica e sem registros de desvios microbiológicos. O período analisado compreendeu 17 meses, entre março de 2024 e julho de 2025, totalizando 17 produções realizadas na unidade, elas foram separadas em dois grupos distintos:

**Grupo 1** – Foram selecionadas cinco produções que apresentaram suspeita ou confirmação de contaminação microbiológica em algum momento pós-produção, incluindo tancagem final, carregamento e transferência para isotanque. Foram incluídos neste grupo tanto produções com contaminação confirmada quanto inicialmente suspeitos que, após novas amostragens, foram identificados como falso-positivos, uma vez que a ocorrência de suspeita já indica vulnerabilidade do sistema e demanda investigação dos fatores operacionais associados. Os critérios de inclusão neste grupo foram:

- Resultado microbiológico fora de especificação (contagem igual ou superior a 300 Unidades formadoras de colônias (UFC)/g);
- Contaminação detectada após o término da produção, durante as etapas de tancagem, transferência ou envase;
- Disponibilidade completa de registros operacionais e analíticos, independentemente da confirmação ou refutação da contaminação em análises posteriores.

**Grupo 2** - Produções controle: Foram selecionadas cinco produções sem registros de contaminação microbiológica, escolhidas temporalmente próximos aos lotes contaminados, sejam eles subsequentes ou antecessores. Os critérios de inclusão neste grupo foram:

- Resultado microbiológico dentro da especificação (contagem inferior a 300 UFC/g) durante todo o processo;
- Ausência de registros de desvios microbiológicos durante armazenamento, transferência e envase;
- Disponibilidade completa de registros operacionais e analíticos.

A escolha de lotes temporalmente próximos teve como objetivo minimizar variações sazonais, diferenças de fornecedores de matéria-prima e alterações em procedimentos operacionais que pudessem introduzir viés na comparação.

### 3.3 FONTES DE DADOS E DOCUMENTAÇÃO

Os dados foram obtidos a partir dos seguintes registros da planta industrial:

Ordens de Produção (OP): Contendo informações sobre volume produzido, matérias-primas utilizadas e cronograma de produção;

Norma de Produção do Produto: Documento técnico contendo procedimentos operacionais padrão, especificações de processo, parâmetros críticos de operação e diretrizes para correções e ajustes;

Informações técnicas fornecidas pelo engenheiro responsável pelo processo: Incluindo dados operacionais, histórico de desvios, parâmetros típicos de produção e

informações sobre tempo de residência nos reatores (aproximadamente 30 minutos) e período de ajustes nos tanques de tancagem (até 7 dias);

Todos os dados foram compilados em planilhas eletrônicas para análise comparativa, preservando-se o sigilo das informações comerciais e operacionais da empresa.

### 3.4 PARÂMETROS ANALISADOS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Os parâmetros de qualidade avaliados neste estudo foram selecionados com base nos métodos analíticos utilizados no processo de produção e os respectivos requisitos de qualidade estabelecidos, indicados pelo Quadro 1.

**Quadro 1 - Métodos analíticos e requisitos de qualidade do produto.**

<b>Método analítico</b>	<b>Requisito de qualidade</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>
MA-588	Matéria ativa, %p	39,2	43,8
MA-638	Acidez, índice de, mgKOH/g	90,00	105,00
MA-658	Sólidos, Não Voláteis ou Matéria Ativa, %p	38,20	44,80
MA-722	Insulfatados, %	0,0	1,0
MA-729	pH, 2,5% ativos, 25°C	10	11,5
MA-742	Aparência, 25 C	Líquido incolor a amarelado	
MA-985	% NaOH	0,00	0,03
MA-1288	Cor iodo, mgI <sub>2</sub> /100mL	0,00	2,00
MA-1289	Teor de sulfonado, %	17,20	21,80

Fonte: Norma de produção do produto. (Adaptado pelo Autor)

#### 3.4.1 PARÂMETROS

- **pH (MA-729):** Medido a 2,5% de ativo a 25°C. Durante o processo, o pH situa-se entre 10,0 e 11,5 (alcalino). Na tancagem final, é ajustado para 6,6-7;
- **Matéria ativa (MA-588):** Concentração do surfactante ativo (%), especificação entre 39,2 e 43,8%. Indica o rendimento da sulfatação;
- **Sólidos não voláteis (MA-658):** Teor total de sólidos (matéria ativa, sais e demais componentes não voláteis), especificação entre 38,20 e 44,80%;
- **Acidez livre (MA-658):** Índice de mgKOH/g, especificação entre 90,00 e 105,00. Indica ácidos livres residuais não neutralizados;
- **Teor de insulfatados (MA-722):** Percentual de material não sulfonado (%), limite máximo de 1,0%. Avalia eficiência da sulfonação e atua como potencial substrato para crescimento microbiano;

- **Cor (MA-1288):** Medida pelo método de cor iodo (mgI<sub>2</sub>/100mL), especificação máxima de 2,00. Indicador de degradação térmica ou formação de subprodutos;
- **Aparência (MA-742):** Avaliação visual a 25°C, especificação de líquido incolor a amarelado.
- **Correções:** Agentes utilizados, quantidade de correções e ordem.

### 3.5 METODOLOGIA DE ANÁLISE COMPARATIVA

A análise dos dados foi conduzida mediante comparação sistemática entre os grupos de lotes contaminados e não contaminados, buscando identificar padrões e correlações entre os parâmetros avaliados e a ocorrência de contaminação microbiológica.

#### 3.5.1 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os dados foram compilados e analisados utilizando o *software* Microsoft Excel. Para garantir a robustez da análise, foi aplicado o método de detecção e exclusão de outliers baseado na amplitude interquartil (IQR - Interquartile Range), utilizando os seguintes critérios:

$$\text{Limite Inferior} = Q_1 - 1,5 DQ$$

$$\text{Limite Superior} = Q_3 + 1,5 DQ$$

Onde, Q<sub>1</sub> é o Quartil inferior (25° percentil), Q<sub>3</sub> é o Quartil superior (75° percentil) e DQ é a Diferença interquartil (Q<sub>3</sub>-Q<sub>1</sub>)

Valores situados fora desses limites foram identificados como outliers e excluídos da análise estatística, permitindo uma caracterização mais representativa dos grupos e reduzindo a influência de valores atípicos isolados.

#### 3.5.2 ANÁLISE DESCRITIVA E VARIABILIDADE

Inicialmente, foi realizada uma análise descritiva dos dados, incluindo cálculo de médias, medianas para cada parâmetro em ambos os grupos. Adicionalmente, foram calculados o desvio padrão e a variância dos parâmetros avaliados, permitindo identificar quais processos apresentaram maior variabilidade operacional.

A análise da variância foi utilizada como indicador de estabilidade do processo: maiores valores de desvio padrão e variância foram interpretados como indicativos de instabilidade operacional, o que pode estar correlacionado com maior suscetibilidade à

contaminação microbiológica. Processos com alta variabilidade em parâmetros críticos como pH e número de correções foram considerados pontos de atenção na análise comparativa.

### **3.6 CONSIDERAÇÕES ÉTICAS E DE CONFIDENCIALIDADE**

Todos os dados utilizados neste estudo foram obtidos com autorização da empresa, respeitando-se os princípios de confidencialidade e sigilo industrial. As informações apresentadas foram tratadas de forma a preservar a identidade da planta industrial, não sendo divulgados dados comerciais sensíveis, capacidades produtivas específicas ou informações que possam comprometer a competitividade da organização.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 HISTÓRICO DE CONTAMINAÇÕES

Foi observada a ocorrência de múltiplos eventos de contaminação microbiológica no produto Nonilfenol 9,5 EO Sulfato de Sódio entre março de 2024 e abril de 2025. O Quadro 2 apresenta o histórico cronológico detalhado das ocorrências registradas no período, incluindo identificação da ordem de produção de origem, permitindo rastreabilidade completa dos eventos.

**Quadro 2 - Histórico de contaminações microbiológicas (2024-2025)**

Data	Origem	OP Origem
25/03/2024	Carreta	021391
02/04/2024	Isotank	021391
02/04/2024	Isotank	021391
05/04/2024	Tancagem	021391
28/04/2024	Tancagem	021518
07/05/2024	Tancagem	021518
30/09/2024	Isotank	022717
22/10/2024	Isotank	022717
09/02/2025	Tancagem	023930
02/04/2025	Isotank	024273

Fonte: Registros de controle de qualidade da planta (elaborado pelo autor).

A análise do histórico apresentado na Tabela 2 revela o padrão de recorrências, com 10 ocorrências documentados ao longo de 13 meses. Do total de ocorrências registradas, 7 foram confirmadas como contaminações verdadeiras, sendo de duas ordens de produções distintas, confirmando a contaminação e sua recorrência em carregamentos. Dessa mesma forma, também ocorreram situações de falso positivo, com possível origem na coleta das amostragens ou no método de avaliação, sendo realizada a verificação pelo método de placas. As contaminações concentraram-se predominantemente no ano de 2024, com 3 produções registradas (60% do total) com 7 ocorrências (70% do total), indicando período crítico de maior incidência. Em contraste, o ano de 2025 apresentou apenas 2 ocorrências nos primeiros quatro meses, demonstrando redução significativa na frequência de eventos, principalmente por não haver sinais positivos de contaminação com reincidências na mesma produção. Essa tendência de decréscimo sugere amadurecimento operacional, com possível diminuição de erros durante os processos de transferência e acerto do produto, indicando maior aderência aos protocolos de BPF

A análise da origem das contaminações permite identificar dois padrões distintos de ocorrência, cada um com implicações específicas para o controle microbiológico. As ordens

de produção 021391 e 021518 apresentaram contaminações originadas na tancagem, caracterizando contaminação sistemática. A OP 021391 apresentou 4 eventos associados (40% do total), sendo a produção mais crítica do período analisado, com detecções em carreta, dois isotanques e na tancagem, demonstrando contaminação disseminada. A detecção na tancagem posterior às detecções em isotanques e carreta confirma que a origem da contaminação estava na tancagem e não no processo de transferência. Similarmente, a OP 021518 apresentou 2 detecções na tancagem em datas distintas (28/04 e 07/05), com intervalo de 9 dias, sendo a confirmação da contaminação e a dificuldade de controle da contaminação após a identificação, sendo realizada a aplicação de DBNPA no volume total da tancagem, necessitando maior período de acerto devido ao impacto nos parâmetros do produto e ao maior período de recirculação até completa homogeneização do biocida.

Por outro lado, as OPs 022717, 023930 e 024273 apresentaram padrão diferente, com detecções em isotanques ou na tancagem já em etapa de reavaliação. Após novas amostragens, esses eventos não foram confirmados, caracterizando-se como falso-positivos na tancagem, podendo indicar a contaminação em específico do isotanque. Em todos esses casos, análises realizadas na tancagem de origem apresentaram resultados conformes, e reamostragens dos próprios isotanques não confirmaram a contaminação inicial. Esses eventos sugerem contaminação localizada no isotanque, pontual durante operações de transferência e/ou uso ineficaz dos filtros microbiológicos. A distribuição espacial dos eventos revela que, embora numericamente equivalentes, os isotanques demonstram maior vulnerabilidade para contaminação durante a transferência, indicando que a tancagem é ponto crítico quando é a origem da contaminação sistemática, enquanto os isotanques apresentam maior vulnerabilidade.

A recorrência dessas contaminações representa impacto operacional e econômico significativo. A presença de contaminação microbiológica demanda a aplicação corretiva do biocida, procedimento que reduz consideravelmente a margem de lucro do produto, uma vez que produtos que recebem aplicação corretiva devido a não conformidade são comercializados com preço inferior. Além do impacto direto no valor comercial, as contaminações geram custos adicionais associados a retenção da tancagem, gastos logísticos para o giro forçado do volume da tancagem, necessidade de múltiplo retrabalho devido a necessidade de reanálises microbiológicas, aplicação corretiva de biocidas e insumos adicionais, possibilidade de descarte de produto não recuperável, comprometimento de prazos de entrega e desgaste de imagem junto a clientes. A frequência dos eventos observada em 2024 indica que medidas corretivas pontuais aplicadas até aquele momento não foram efetivas para eliminar a causa raiz do problema, justificando a necessidade de abordagem sistemática baseada em análise comparativa de fatores operacionais.

Ao analisar padrões e frequências de produção do Nonilfenol 9,5 EO sulfato de sódio, observa-se a qual característica operacional que agrava o risco de contaminação: trata-se de produto periódico, com produções ocorrendo aproximadamente em intervalos mensais. Essa baixa frequência produtiva diverge significativamente do padrão dos demais produtos da planta, que apresentam maior giro de tanque e campanhas mais frequentes. A periodicidade mensal implica em desafios específicos para o controle microbiológico, como perda de

familiaridade operacional, com equipes executando procedimentos específicos desse produto apenas uma vez por mês, aumentando risco de esquecimento de etapas críticas ou execução inadequada de protocolos, menor aderência a práticas operacionais devido à falta de repetição e consolidação de procedimentos, maior probabilidade de atraso na aplicação preventiva de formol, falta de checagens específicas desse produto, e menor frequência de linhas utilizadas. Diante desse cenário de múltiplas contaminações, recorrência sistemática em produções específicas e peculiaridades operacionais do produto, o presente estudo selecionou 5 produções representativas que apresentaram contaminação ou suspeita microbiológica para análise comparativa detalhada com 5 produções conformes temporalmente próximas, conforme metodologia descrita na seção 3.2.

#### 4.2 ANÁLISE COMPARATIVA: INDICADORES OPERACIONAIS

Para avaliar a correlação entre instabilidade operacional e ocorrência de contaminação microbiológica, os dados apresentados na Tabela 1 foram segregados em dois grupos distintos, conforme critérios estabelecidos na seção 3.2. O Grupo 1 (Produções Contaminadas – Cor vermelha) compreende as OPs 021391, 021518, 022717, 023930 e 024273, que apresentaram suspeita ou confirmação de contaminação microbiológica em alguma etapa pós-produção. O Grupo 2 (Produções Controle – Cor verde) compreende as OPs 021188, 021775, 022190, 023152 e 024158, selecionadas por serem temporalmente próximas às produções contaminadas e por não apresentarem desvios microbiológicos durante todo o ciclo produtivo.

**Tabela 1** - Indicadores de desempenho produtivo por ordem de produção

OP	Tempo	Volume	Produtividade	Nº Análises	Até 7 dias
021188	16:39	52,29	3,14	3	1
021391	16:28	58,45	3,55	6	4
021518	17:50	55,75	3,13	15	3
021775	17:25	58,50	3,36	9	2
022190	107:05	73,36	0,69	7	2
022717	20:50	52,95	2,54	10	4
023152	15:25	47,32	3,07	7	1
023930	18:30	55,82	3,02	4	2
024158	20:22	52,98	2,60	4	2
024273	31:59	47,13	1,47	8	2
Média	17:56	55,25	3,08	7,3	2,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

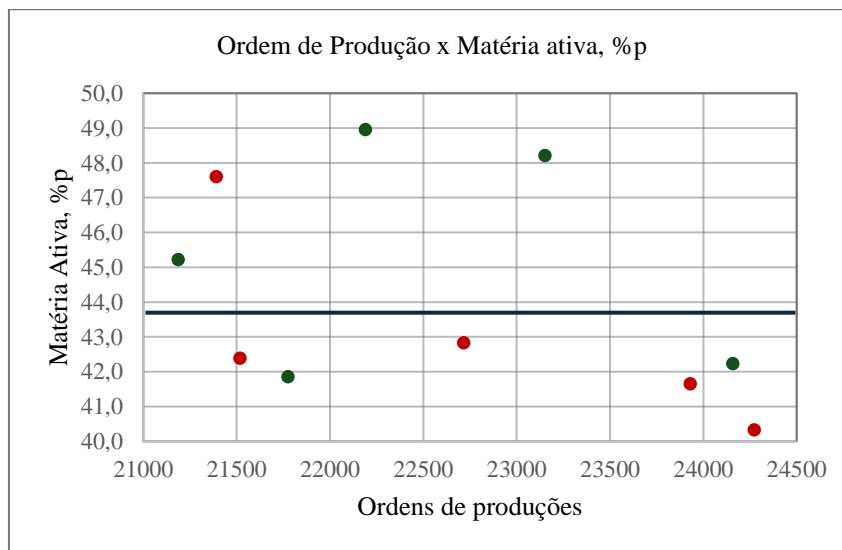
As ordens de produção com suspeita de contaminação correspondem às OPs 021391, 021518, 022717, 023930 e 024273. É perceptível a presença de maior número de reanálises nas produções com suspeita de contaminação, principalmente com ajustes realizados próximos ao término da produção. A instabilidade do produto e a ausência ou atraso no ajuste

de formol podem indicar a origem das suspeitas e o motivo das ocorrências. Dessa forma, constitui-se fator crucial no processo a realização de ajustes de maneira ágil e sem reincidências, visando maior segurança no controle microbiológico.

E com base nisso, foi realizada a avaliação de todos os métodos de análises e quais estavam fora ou dentro da especificação no processo, com as médias de cada produção apresentadas nas Figura 3 (a-h), a seguir, também presentes no Anexo A – Tabela 5, identificando quais seriam análises críticas e que poderia haver algum tipo de representatividade nos dados. Por ser um processo em que a produção é curta, devido ao espaço de tancagem ser baixo, as amostragens ao longo do processo são poucas, mas comparativamente a outros processos, são mais frequentes, sendo realizadas periodicamente a cada 2 ou 4 horas. Mantém-se, nas figuras a seguir, a mesma convenção de cores, com produções contaminadas em vermelho e produções conformes em verde

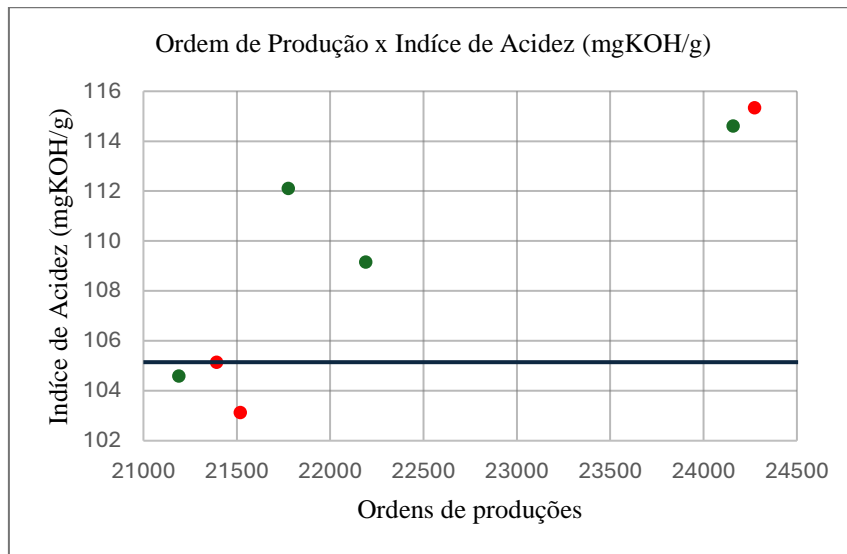
A linha na Figura 3(a), indica o limite superior da especificação de 43,8%, sendo o limite inferior de 39,2%.

**Figura 3(a)** – Médias do parâmetro MA-588 (Matéria ativa)



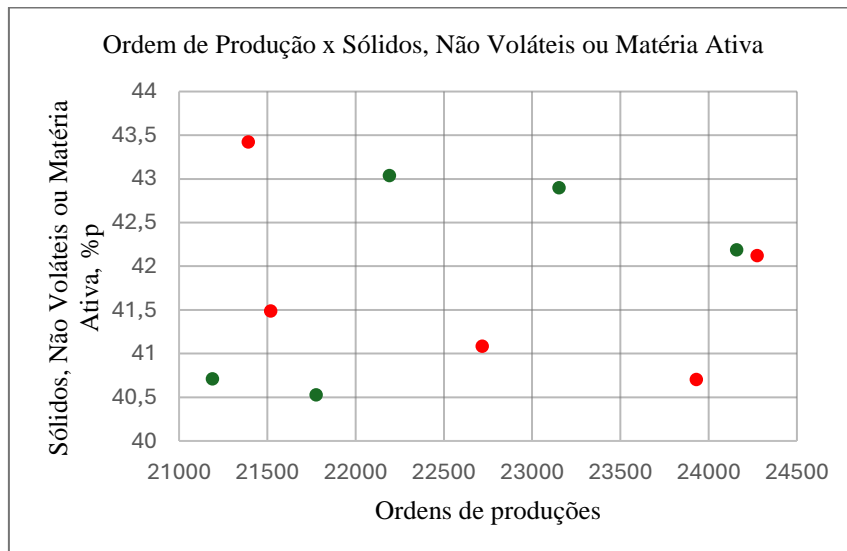
Fonte: Elaborado pelo autor.

A linha na Figura 3(b), indica o limite superior da especificação de 105 mgKOH/g, sendo o limite inferior de 90.

**Figura 3(b)** – Médias do parâmetro MA-638 (Índice de acidez).

Fonte: Elaborado pelo autor.

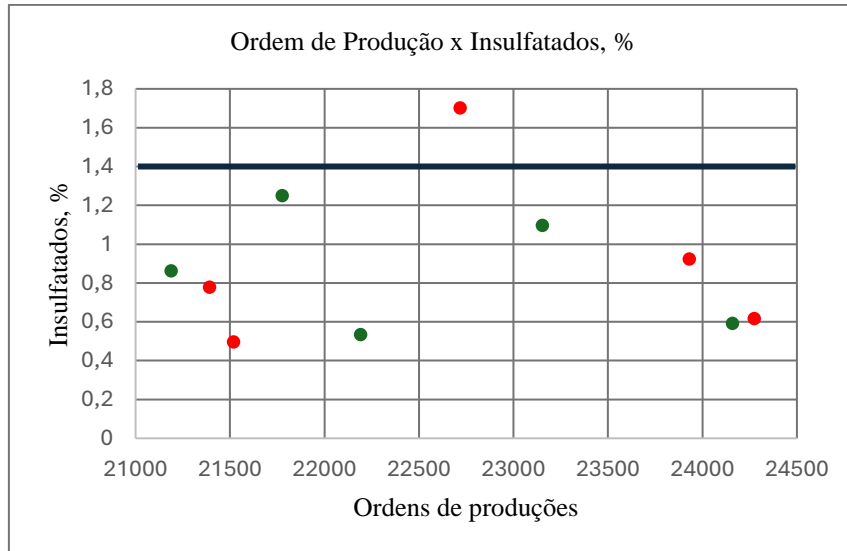
Na Figura 3(c), todos os dados são apresentados dentro da faixa de especificação, sendo o limite superior de 44,8% e o limite inferior de 38,2%.

**Figura 3(c)** – Médias do parâmetro MA-658 (Sólidos, não voláteis ou matéria ativa)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A linha na Figura 3(d), indica o limite superior da especificação de 1,4% e não havendo limite inferior (0%).

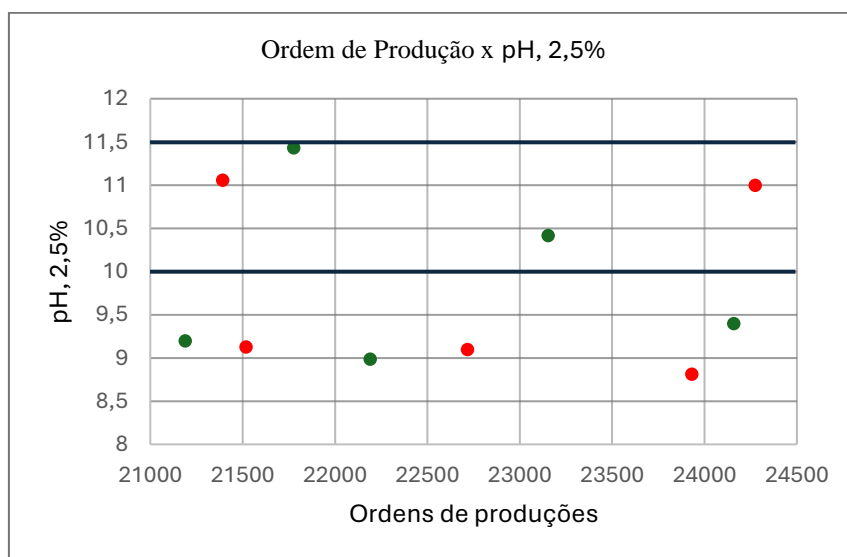
**Figura 3(d)** – Médias do parâmetro MA-722 (Insulfatados)



Fonte: Elaborado pelo autor.

As linhas na Figura 3(e), indicam o limite superior da especificação de pH 11,5, e o limite inferior de pH 10.

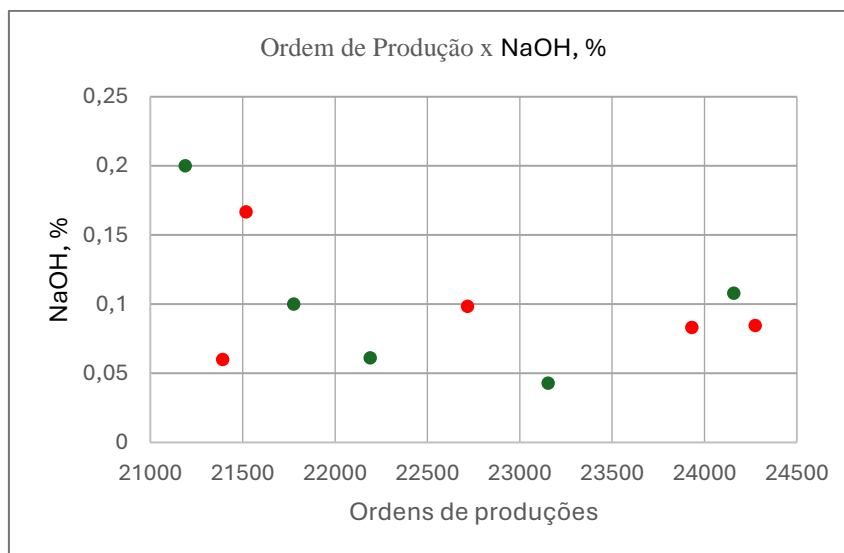
**Figura 3(e)** – Médias do parâmetro MA-729 (pH)



Fonte: Elaborado pelo autor.

As linhas na Figura 3(f), todos os dados apresentados estão acima do limite superior de especificação de 0,03%.

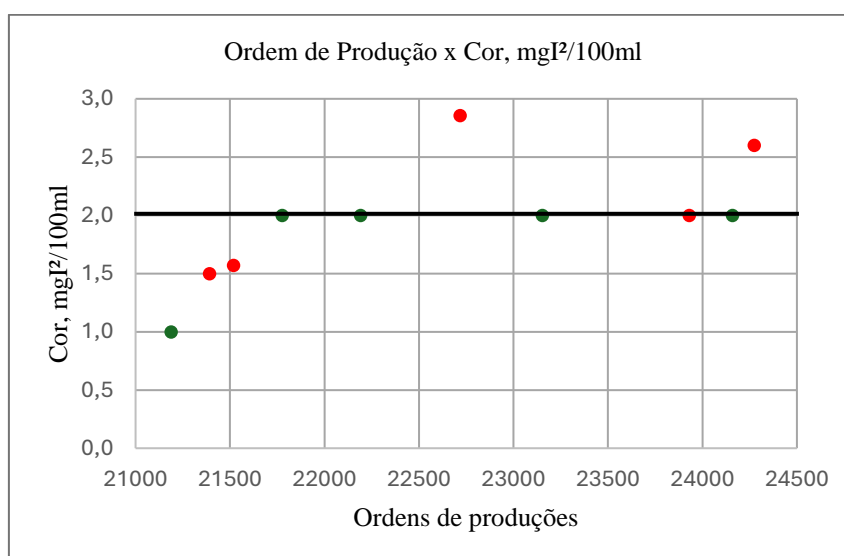
**Figura 3(f)** – Médias do parâmetro MA-985 (NaOH)



Fonte: Elaborado pelo autor.

As linhas na Figura 3(g), indica o limite superior da especificação de 2 mgI<sup>2</sup>/100mL, e não havendo limite inferior (0)

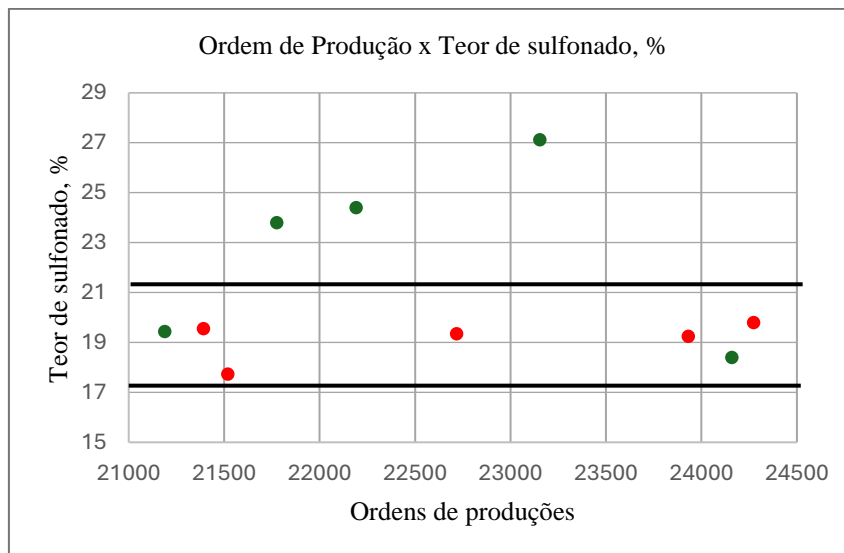
**Figura 3(g)** – Médias do parâmetro MA-1288 (Cor)



Fonte: Elaborado pelo autor.

As linhas na Figura 3(h), indicam o limite superior da especificação de 21,8%, e o limite inferior de 17,2%.

**Figura 3(h)** – Médias do parâmetro MA-1289 (Sulfonados)



Fonte: Elaborado pelo autor.

É importante identificar que o processo por ser contínuo, perturbações e/ou períodos fora das especificações podem induzir o volume final se encaminhar à reprovação, indicando que o rigor dos parâmetros durante o processo é extremamente crucial devido ao período curto de produção.

Intrinsicamente no processo existem parâmetros que é possível de ser corrigido ao longo do processo e ao final, e outros parâmetros que possuem uma janela limitada para a correção, sendo somente possível durante o processo. Como no caso de matéria-ativa, corrigida pela dosagem de água no processo, sendo concentrada e diluída de acordo com a vazão do processo e possível de ser corrigida ao final em casos de concentrações elevadas.

O pH, é um dos principais parâmetros para controle quando se discute microbiologia, definido pela dosagem de soda no processo de neutralização e controlado automaticamente com auxílio do controlador e phmetro do processo, de modo que caso necessário pela imprecisão de leitura e divergências das análises, pode ser controlado manualmente pelo operador do processo e corrigido diretamente ao final do processo.

Insulfatados é um dos parâmetros de controle mais complexo, devido ao seu impacto direto na acidez do produto, por boa prática operacional é desejável seus valores acima dos parâmetros para o acerto diretamente no tanque, sendo a correção devido a valores baixos, mais complexas e dificultosa a ser realizada, em sua maioria, é necessário realizar o reprocesso de todo volume através de *blend* com uma nova produção.

Outros parâmetros como aparência e cor iodo, é definido principalmente durante o processo de sulfonação, sendo corrigido através da diminuição de sulfonados. É crucial para a correção do produto que essas etapas ocorram na normalidade desde o início, sendo pontual momentos que fogem da idealidade.

Os parâmetros de sólidos totais e índice de acidez são corrigidos diretamente pela quantidade de orgânico alimentados nos sistemas, de modo que são mais fáceis de serem controlados, e assim como insulfatados, busca-se em valores mais altos, de modo que esses parâmetros se mantêm em valores mais próximos ao limite superior preferencialmente, sendo corrigido por diluição.

Na tabela 2, foi analisado as médias corrigidas pelo método de quartil das produções agrupadas como informado anteriormente, sendo Grupo 1 produções contaminadas e 2 produções próximas e conformes.

**Tabela 2** – Média dos parâmetros agrupados.

	MA-588	MA-638	MA-658	MA-722	MA-729	MA-875	MA-985	MA-1288	MA-1289
Grupo 1	42,96	107,87	41,77	0,90	9,82	0,48	0,10	2,11	19,13
Grupo 2	45,29	110,12	41,87	0,87	9,89	0,17	0,10	1,80	22,63

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar as médias, podemos observar que o parâmetro de acidez (MA-638) fica acima ao limite operacional (Entre 90 e 105 mgKOH/g), de modo que acompanha a norma operacional de ser priorizado o valor próximo ou acima dos parâmetros. E ao todo, com base também da tabela 4, em 71% das produções, esteve fora da faixa de especificação, demonstrando ser um parâmetro influenciável na contaminação, mas não demonstra ser um fator crucial na contaminação.

Na avaliação dos sólidos totais, analisada pelo método MA-658, os valores médios obtidos se mantiveram dentro dos limites especificados. A conformidade deste parâmetro indica que a variação de sólidos não apresenta correlação estatística ou causal com as suspeitas de contaminação investigadas, refletindo apenas a variabilidade natural do processo.

Comportamento análogo foi observado na análise do teor de sulfonados (Método MA-1289). Embora tenham sido registrados desvios pontuais nas produções do Grupo 2, este indicador não demonstrou um padrão que justificasse as contaminações observadas no cenário global. Desta forma, assim como o teor de sólidos, a concentração de sulfonados não se configurou como um fator determinante para a instabilidade microbiológica, sendo considerado um parâmetro não crítico.

Outro comportamento investigado sobre a quantificação de hidróxido de sódio (Método MA-985) indicou que todas as amostras analisadas ultrapassaram a faixa de especificação, estabelecida entre 0 e 0,03%. Apesar de representar um desvio de qualidade, a constância desses valores acima do limite, sugere que a alcalinidade residual não atua como variável de influência sobre as contaminações microbiológicas em questão. Desta forma, juntamente com os parâmetros MA-658, MA-1289, este foi descartado das hipóteses de influência sobre os efeitos microbiológicos no processo do produto.

A avaliação do teor de água na matéria-prima (MA-875), apresentou a menor quantidade de dados de análises, pela definição da norma operacional que ocorra a medição somente no início do processo, com a solicitação de reanálises para valores acima da faixa de especificação para autorização do início da produção. Ao ser analisar os dados, percebe-se o padrão que em todas as produções conformes, o teor de água estava adequado com amostragem única, e em contrapartida, para as produções que o teor foi divergente com reamostragem, houveram contaminações, sendo as OPs 22717, 23930 e 24273, com este cenário, evidenciado a relação entre as ocorrências e a excesso de água na matéria-prima, que impõe maiores desafios no processo produtivo na especificação do teor final de água e outros parâmetros, criando um produto favorável a diversas instabilidades.

Com o objetivo de aprofundar a investigação, realizou-se o cálculo da variância para cada Ordem de Produção, permitindo a análise comparativa dos demais parâmetros. Nesta etapa, o teor de água e os indicadores previamente classificados como não significativos foram desconsiderados, restringindo aos métodos de maior relevância estatística, conforme detalhado na Tabela 3.

**Tabela 3** – Variância dos dados de produção.

	MA-588	MA-638	MA-722	MA-729	MA-1288
21188	36,9%	6,4%	55,6%	46,6%	0,0%
21391	2,2%	1,9%	23,6%	26,6%	38,5%
21518	6,9%	2,3%	83,1%	32,2%	34,0%
21775	5,9%	4,5%	0,0%	0,5%	0,0%
22190	1,9%	0,5%	67,9%	38,1%	18,9%
22717	13,0%	-	103,1%	46,3%	42,5%
23152	4,8%	-	47,1%	29,1%	68,3%
23930	6,8%	-	52,6%	33,2%	31,6%
24158	0,7%	4,6%	28,6%	24,5%	22,4%
24273	4,7%	9,9%	8,1%	24,0%	21,1%
Média	8,4%	4,3%	47,0%	30,1%	27,7%
Grupo 1	6,7%	4,7%	54,1%	32,5%	33,5%
Grupo 2	10,1%	4,0%	39,8%	27,8%	21,9%

Fonte: Elaborado pelo autor

A análise dos dados revela a distinção no perfil de estabilidade do processo. Observa-se que o Grupo 1, apresentam valores de variância consistentemente superiores na maioria dos parâmetros monitorados. Essa instabilidade estatística sugere uma menor robustez no controle do processo, fator que pode induzir a uma maior fragilidade ou suscetibilidade final. Esse comportamento é mais evidente nos métodos MA-722 (Teor de Insulfatados), MA-729 (pH) e MA-1288 (Cor).

Com o intuito de diminuir distorções e melhorar a interpretação dos dados, aplicou-se o método do intervalo interquartil novamente para a identificação e exclusão de outliers (valores discrepantes). As médias recalculadas após este tratamento estatístico, que oferecem uma visão mais realista da tendência central dos grupos, estão dispostas na Tabela 4.

**Tabela 4** – Variância corrigida para os dados de produção.

	MA-588	MA-638	MA-722	MA-729	MA-1288
Grupo 1	5,2%	4,7%	54,1%	32,5%	33,5%
Grupo 2	3,3%	4,0%	39,8%	34,6%	10,3%

Fonte: Elaborado pelo autor

A análise comparativa dos dados revela um cenário complexo em relação ao pH. Embora o Grupo 1 tenha apresentado uma variância inferior à do Grupo 2, o desvio percentual de 32,5% permanece sendo um valor elevado. Este dado evidencia a dificuldade de controle deste parâmetro no processo industrial. Dado que o pH atua como uma das barreiras primárias contra a proliferação microbiana, oscilações dessa magnitude podem criar janelas temporais de vulnerabilidade, onde o meio se torna permissivo ao desenvolvimento bacteriano antes que a estabilização completa seja atingida.

Os parâmetros de teor de insulfatados (MA-722) e cor (MA-1288) exibiram alta variância, com índices superiores no Grupo 1. Esta instabilidade reflete as inconsistências na eficiência das etapas de sulfonação e sulfatação. O teor de insulfatados, em específico, atua como um indicador da presença de matéria orgânica não convertida, sua elevação ou oscilação favorece o metabolismo e a proliferação de microrganismos no meio e a variabilidade observada na análise de cor aponta para alterações nas condições do processo produtivo, normalmente associadas a desvios na eficiência reacional, alteração na temperatura de reação, e esse fenômeno não apenas compromete a qualidade visual, mas também sinaliza uma redução na resistência intrínseca do produto, tornando-o mais suscetível à ação microbiológica.

As variâncias apontam para a ineficiência na etapa de recirculação e homogeneização. A mistura ineficiente no início do processo, impede que as correções químicas (ajustes de pH e adição de biocidas) atuem de maneira imediata e uniforme em todo o volume do tanque. Isso propicia a formação de "zonas mortas" ou incoerências de análises onde é induzido

tomada de decisões e correções erradas. Dessa forma, os agentes antimicrobianos podem ter seu efeito reduzido e o pH já favorável ao crescimento biológico, permite que contaminantes se estabeleçam e impactem a qualidade final do produto.

O procedimento atual exige os ajustes pós-produção, obedecendo à seguinte ordem de execução: (1) correção preliminar de pH com hidróxido de sódio; (2) adição de agentes tamponantes (ácido cítrico); (3) ajuste de teor de insulfatados via adição de matéria-prima e (4) incorporação de formol.

A necessidade de recirculação para homogeneização parcial, amostragem e aguardo de resultados para cada etapa, estende o tempo do produto no tanque sem a devida proteção, sendo um agravante crítico as intervenções. Enquanto a dosagem de soda ocorre majoritariamente em sistema fechado, a etapa de tamponamento demanda, a dosagem manual, expondo o sistema ao ambiente externo e ao contato humano. No fluxo atual, essa exposição ocorre previamente à adição da matéria-prima. Consequentemente, criam-se as prerrogativas para a proliferação microbiana: o produto permanece instável, não homogêneo e desprotegido durante as manipulações iniciais, de modo que, no momento da adição tardia do formol, a contaminação já pode ter se estabelecido, comprometendo a eficácia da sanitização e a segurança da transferência subsequente.

A presença de falsos positivos em isotanques evidencia dificuldades adicionais no processo, somando-se à fragilidade já imposta pela instabilidade observada durante a produção. Diferentemente das carretas, que possuem conexões específicas e padronizadas, os isotanques apresentam maior variabilidade operacional, a depender das conexões disponibilizadas. Em algumas situações, torna-se necessário realizar o carregamento pela boca de visita, o que aumenta significativamente o risco de contaminação caso o produto não esteja completamente seguro do ponto de vista microbiológico. Em todos os casos, a sanitização completa do isotanque e de suas conexões torna-se crítica, assim como a adoção rigorosa dos procedimentos de carregamento, especialmente quando se trata de materiais microbiologicamente vulneráveis.

Desta forma, os resultados indicam que a contaminação microbiológica não está associada a um único fator, mas a interação entre a instabilidade de diversos fatores, fragilidades do processo de correção e homogeneização do armazenamento durante o processo produtivo. Parâmetros como teor de água, insulfatados, pH e cor demonstraram variabilidade significativa nas produções contaminadas, evidenciando dificuldades no controle reacional ou no pós-produção. Aliado a isso, o atraso na adição do formol e a necessidade de múltiplos ajustes ampliam a janela vulnerável à proliferação microbiana.

Assim, as análises e investigações demonstram que a ocorrência de contaminações resulta da convergência entre desvio analítico, instabilidade química e exposição operacional. A compreensão desses padrões fornece apoio para a definição de melhorias no processo, destacando a importância da homogeneização eficiente, da padronização do momento de adição do biocida e da gestão rigorosa das correções químicas, melhoria do histórico de correção, consolidando bases sólidas para a mitigação de contaminações futuras.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A análise das contaminações ocorridas na produção de Nonilfenol 9,5 EO Sulfato de Sódio, entre março de 2024 e abril de 2025, permitiu identificar que a fragilidade do processo produtivo está diretamente ligada à instabilidade operacional. Embora a origem da contaminação possa envolver múltiplos fatores, ficou evidente que processos instáveis geram mais correções, aumentam o tempo de recirculação e, conseqüentemente, atrasam a aplicação do formol, deixando o produto exposto por mais tempo. A comparação entre os grupos contaminados e conformes reforçou a hipótese.

As produções com ocorrências apresentaram maior variação em parâmetros críticos, especialmente no teor de insulfatados e no pH. E em específico, a instabilidade do teor de insulfatados indica a presença de matéria orgânica não convertida, de modo que, atua como substrato para o desenvolvimento microbiano, enquanto a oscilação de pH, devido à ausência de tamponamento e aplicação do formol para a proteção microbiana, cria janelas de oportunidade para a proliferação bacteriana em fases em que o produto deveria estar estabilizado.

Foi avaliado o impacto do teor de água na matéria-prima acima dos parâmetros estabelecidos, de modo que, em produções com análises de teor fora do esperado houve eventos de contaminação, indicando a criticidade com correlação direta, favorecendo instabilidade operacionais e dificuldades nos ajustes, influenciando na instabilidade produtiva, onde os parâmetros de insulfatados, pH e Cor, estiveram fora dos parâmetros operacionais, de modo que indica a influência negativa no processo.

No contexto do carregamento, embora a tancagem tenha sido a origem prioritária das contaminações confirmadas, os falsos positivos associados a isotanques revelam fragilidades adicionais. O uso de conexões variáveis e, em alguns casos, o carregamento pela boca de visita aumentam significativamente o risco operacional, especialmente quando o produto ainda não está em plena condição microbiológica segura.

Portanto, para a maior seguridade microbiológica e agilidade do processo, é proposto a nova ordem das correções:

- Adição de ácido cítrico / Tamponamento: Primeira etapa deve ser a estabilização do pH do produto e adequação para a adição de formol.
- Adição de Formol: Com a estabilização, o Formol deve ser adicionado com prioridade, para que após a homogeneização, garanta a maior proteção do volume produzido.
- Ajuste de Insulfatado: Esta etapa deve vir antes da etapa de novos ajustes de pH, devido a sua influência no equilíbrio, garantindo a redução de ajustes.
- Ajustes de pH: Caso a adição do ácido cítrico e insulfatados tenham influenciado na queda brusca do pH do material, deve ser adicionado novamente NaOH para a correção do equilíbrio, de modo que se mantenha dentro da faixa de especificação final.

Essas mudanças têm como objetivo, a redução do período vulnerável do produto e sua indisponibilidade para atendimento de clientes, garantindo também a efetividade das correções, assegurando os cumprimentos das etapas na ordem correta.

Outra medida fundamental para otimizar o processo é a antecipação do início da recirculação. Atualmente, o procedimento padrão é aguardar a conclusão total para iniciar a mistura. A proposta é alterar esse protocolo para que a recirculação seja acionada assim que o tanque atinja um nível de líquido seguro, onde haja volume suficiente para operar a bomba sem causar cavitação ou formação excessiva de espuma.

Ao iniciar a mistura simultaneamente à produção, ganha-se um tempo precioso. O produto já chega ao final do processo parcialmente homogeneizado, o que reduz a vulnerabilidade. De modo que, resulta em coletas de amostra mais representativas, diminuição do tempo de espera pelos resultados laboratoriais e, conseqüentemente, uma liberação mais ágil da tancagem.

As evidências do estudo são contundentes ao apontar a necessidade de um monitoramento mais rigoroso em quatro indicadores-chave: teor de insulfatados, teor de água, pH e cor. A priorização desses pontos justifica-se pelo impacto direto que exercem sobre a qualidade final do produto e, conseqüentemente, sobre sua segurança microbiológica. Nesse contexto, recomenda-se em futuros estudos a investigação específica sobre a instabilidade do pH logo após a etapa de neutralização. Como esta fase do processo é projetada para operar em meio alcalino, a ocorrência de oscilações serve como um indicador de falhas no sistema. Variações inesperadas de pH sugerem ineficiência na homogeneização ou imprecisões na dosagem de hidróxido de sódio, possivelmente decorrentes de um descompasso com os resultados vindos da etapa anterior de sulfatação.

Por fim, uma medida essencial para a segurança do processo e para subsidiar estudos futuros é a implementação de um sistema de registro dedicado exclusivamente às etapas de acertos deste produto. Propõe-se documentar cada intervenção, avaliando o parâmetro a ser corrigido, a quantidade exata de insumo adicionada e o resultado analítico que fundamentou essa decisão.

Essa prática garantiria a segregação clara entre os dados de correção e os dados de finais da tancagem, ou de monitoramento de rotina. Essa distinção evita distorções na interpretação do histórico, muitas análises registradas atualmente são apenas diagnósticos intermediários e não representam a qualidade final do produto. A separação dessas informações permite o controle mais preciso sobre as variáveis críticas e uma avaliação da eficácia de cada intervenção realizada.

Em última análise, este estudo demonstra que a garantia da qualidade microbiológica do Nonilfenol 9,5 EO sulfato de sódio não se trata apenas da simples aplicação de biocidas. Ela depende de uma abordagem sistêmica que integra a estabilidade dos parâmetros físico-químicos à eficiência das práticas operacionais. A implementação das melhorias propostas, como a readequação da sequência de acertos, antecipação da recirculação e segregação dos dados de processo, tem o potencial não apenas de mitigar os riscos de contaminação e seus

prejuízos financeiros associados, mas de elevar o patamar de robustez e confiabilidade de todo o processo, consolidando as informações, de maneira segura para auxiliar tomadas de decisões em futuras ocorrências.

Como continuidade do estudo, recomenda-se que trabalhos futuros aprofundem a avaliação da dinâmica do pH imediatamente após a etapa de neutralização, com auxílio do monitoramento em tempo real e maior frequência de amostragem. A análise detalhada dessa fase permitiria compreender com maior precisão a formação de janelas temporais de vulnerabilidade microbiológica, especialmente em processos que exigem ajuste para pH próximo à neutralidade.

Outra sugestão consiste na realização de uma análise comparativa entre a sequência de correções proposta neste estudo e o procedimento atualmente praticado, por meio da avaliação de novas produções conduzidas sob o fluxo otimizado. A comparação entre os dois cenários, considerando indicadores como número de intervenções, tempo total de recirculação, necessidade de reaplicação de formol e incidência de desvios microbiológicos, permitiria quantificar os ganhos operacionais e de segurança associados à reordenação das etapas de ajuste.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **GROOT, W. Herman de.** Sulphonation Technology in the Detergent Industry. New York: Marcel Dekker, 1991. 322 p.
- [2] **FALBE, J.** *Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology, Application.* Springer, 1996.
- [3] **KIRK-OTHEMER.** *Encyclopedia of Chemical Technology.* 5. ed. Hoboken: Wiley, 2014.
- [4] **FORTUNE BUSINESS INSIGHTS.** *Surfactants Market Size, Share & Industry Analysis, by Type ... and Regional Forecast, 2024-2032.* Fortune Business Insights, [s. l.], 20 out. 2025.  
Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/surfactants-market-102385>. Acesso em: 16 nov. 2025.
- [5] **GRAND VIEW RESEARCH.** Surfactants Market Size and Share: Industry Report, 2033. Grand View Research, [s.l.], [s.d.].  
Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/surfactants-market>. Acesso em: 16 nov. 2025.
- [6] **ZONA DE PINTURAS.** Surfactantes – ilustração. s.d. Disponível em: <https://www.zonadepinturas.com/images/stories/INPRA/surfactantesfigura4.jpg> Acesso em: 16 nov. 2025.
- [7] **PAULO, A. M. S. et al.** *Sodium lauryl ether sulfate (SLES) degradation by nitrate-reducing bacteria. Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 101, p. 5163–5173, 2017. DOI: 10.1007/s00253-017-8212-x.
- [8] **VENTURA GUTIÉRREZ, Jeny Elihut.** Remoção e degradação de nonilfenol etoxilado em codigestão com esgoto doméstico e água residuária de lavanderia comercial em reator anaeróbio de leito granular expandido: caracterização taxonômica e produção de biogás. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.
- [9] **BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária — ANVISA.** *Resolução RDC n° 48, de 25 de outubro de 2013.* Aprova o Regulamento Técnico de Boas Práticas de Fabricação para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 25 out. 2013. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0048\\_25\\_10\\_2013.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0048_25_10_2013.html). Acesso em: 16 nov. 2025.
- [10] **Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.** Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Wiley, 2003.
- [11] **Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T.** *Surfactants and Interfacial Phenomena.* 4. ed. Wiley, 2012.

## APÊNDICE

**Tabela A.1** – Média de resultados por ordem de produção

	MA- 588	MA- 638	MA- 658	MA- 722	MA- 729	MA- 875	MA- 985	MA- 1288	MA- 1289
21188	45,22	104,60	40,71	0,86	9,20	0,10	0,20	1,00	19,44
21391	47,60	105,14	43,42	0,78	11,06	0,11	0,06	1,50	19,55
21518	42,39	103,13	41,49	0,50	9,13	0,06	0,17	1,57	17,73
21775	41,85	112,11	40,53	1,25	11,43	-	0,10	2,00	23,80
22190	48,95	109,16	43,04	0,53	8,99	0,19	0,06	2,00	24,40
22717	42,83	-	41,09	1,70	9,10	1,42	0,10	2,86	19,34
23152	48,21	-	42,90	1,10	10,42	0,17	0,04	2,00	27,13
23930	41,65	-	40,71	0,92	8,81	0,28	0,08	2,00	19,25
24158	42,23	114,60	42,19	0,59	9,40	0,23	0,11	2,00	18,40
24273	40,33	115,34	42,12	0,62	11,00	0,52	0,08	2,60	19,80
Média	44,13	109,15	41,82	0,89	9,85	0,34	0,10	1,95	20,88

Fonte: Elaborado pelo autor.