



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL



***AMOSTRAGEM, ANÁLISE E PROPOSTA DE  
TRATAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS  
E ODORANTES NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE  
EFLUENTES  
DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO***

**WALDIR NAGEL SCHIRMER**

*Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Ambiental da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do título  
de mestre em Engenharia  
Ambiental*

**Florianópolis (SC), agosto de 2004.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

***AMOSTRAGEM, ANÁLISE E PROPOSTA DE  
TRATAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS  
E ODORANTES NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE  
EFLUENTES  
DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO***

**WALDIR NAGEL SCHIRMER**

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa

Banca examinadora: Prof. Dr. Paulo Belli Filho (co-orientador)

Banca examinadora: Dr. Andréas Grauer (membro externo)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos professores Henrique de Melo Lisboa e Paulo Belli F<sup>o</sup>, pela atenção e orientação.

Ao Dr. Andréas Grauer do Instituto Ambiental do Paraná (IAP), pelas excelentes contribuições (pós-defesa).

À Dra. Neide Queiroz, por ter dados os primeiros passos para a realização deste trabalho.

À Petrobrás S.A., pelo apoio na parte experimental e também financeiro.

A todos que me ajudaram, de um modo ou de outro.

*O Senhor é meu pastor; nada me faltará.*  
Salmo 23,1

## ÍNDICE

<b>Índice de Tabelas</b> .....	VI
<b>Índice de Figuras</b> .....	VIII
<b>Lista de Abreviaturas e Símbolos</b> .....	XI
<b>Resumo</b> .....	XIII
<b><i>Abstract</i></b> .....	XIV
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	6
<b>2.1 Considerações Gerais sobre a Poluição Atmosférica</b> .....	6
2.1.1 Introdução .....	6
2.1.1.1 A atmosfera terrestre .....	6
2.1.1.2 A qualidade do ar atmosférico e os principais poluentes .....	7
2.1.1.3 Padrões de qualidade do ar .....	9
2.1.1.4 Efeitos genéricos da poluição do ar .....	10
<b>2.2 Odores</b> .....	11
2.2.1 Conceitos .....	11
2.2.2 A percepção olfativa .....	12
2.2.3 Características dos odores .....	12
2.2.3.1 Qualidade de um odor .....	12
2.2.3.2 Intensidade de um odor .....	13
2.2.3.3 Hedonicidade de um odor .....	14
2.2.4 Natureza dos odores .....	15
2.2.5 Fonte de odores .....	17
2.2.6 Odores x Saúde .....	17
2.2.7 Olfatometria .....	18
2.2.8 Odores nas estações de tratamento de águas residuárias .....	18
2.2.8.1 Considerações gerais .....	18
2.2.8.2 Gases oriundos de águas residuárias .....	19
<b>2.3 Os compostos orgânicos voláteis (COV)</b> .....	22
2.3.1 Definições .....	22

2.3.1.1	Definição segundo suas propriedades físico-químicas.....	22
2.3.1.2	Definição segundo sua reatividade.....	23
2.3.2	Natureza e toxicologia dos COV.....	23
2.3.2.1	Fontes e natureza dos COV.....	23
2.3.2.2	Impactos dos COV.....	24
2.3.2.2.1	Efeitos diretos.....	25
2.3.2.2.2	Efeitos indiretos.....	26
<b>2.4</b>	<b>Emissões atmosféricas: natureza, amostragem, qualificação e quantificação de gases..</b>	<b>27</b>
2.4.1	Natureza das emissões atmosféricas dos gases.....	27
2.4.1.1	Emissões pontuais.....	27
2.4.1.2	Emissões fugitivas.....	27
2.4.1.3	Emissões evaporativas.....	27
2.4.2	Técnicas de avaliação da emissões evaporativas.....	28
2.4.2.1	Técnicas baseadas em estimativas ou medida indireta.....	28
2.4.2.1.1	Cálculos teóricos.....	28
2.4.2.1.2	Fatores de emissão.....	29
2.4.2.1.3	Balanço de massa.....	29
2.4.2.2	Medida direta.....	29
2.4.2.2.1	Técnicas dinâmicas.....	30
2.4.2.2.2	Técnicas estáticas.....	30
2.4.3	Considerações sobre partição de gases: mecanismos e cálculos de emissão.....	31
2.4.3.1	Mecanismos de emissão envolvidos nas partições água-ar.....	31
2.4.3.1.1	Modelo de dois filmes estagnados.....	32
2.4.3.1.2	Modelo de renovação da superfície.....	32
2.4.3.2	Cálculo da emissão de gases a partir de fontes superficiais.....	33
2.4.4	Técnicas para amostragem de compostos gasosos.....	34
2.4.4.1	Amostragem sem concentração.....	34
2.4.4.1.1	Sacos plásticos.....	35
2.4.4.1.2	Ampolas de vidro.....	35
2.4.4.1.3	Contêineres metálicos.....	35
2.4.4.2	Amostragem com concentração.....	35
2.4.4.2.1	Amostragem por absorção.....	36
2.4.4.2.2	Amostragem por adsorção.....	37
2.4.5	Métodos para análise quali/quantitativa de gases.....	38

2.4.5.1 Métodos para análise de COV .....	38
2.4.5.2 Métodos para análise de gases inorgânicos .....	38
<b>2.5 Gestão de odores .....</b>	<b>40</b>
2.5.1 Métodos indiretos de controle .....	40
2.5.2 Métodos diretos de controle .....	41
2.5.2.1 Técnicas destrutivas.....	41
2.5.2.1.1 Incineração.....	41
2.5.2.1.2 Tratamento biológico.....	41
2.5.2.1.3 Aeração .....	42
2.5.2.2 Técnicas não-destrutivas .....	44
2.5.2.2.1 Absorção .....	44
2.5.2.2.2 Condensação.....	44
2.5.2.2.3 Adsorção .....	45
2.5.2.2.4 Separação por membranas.....	45
<b>2.6 Legislação de COV/odores.....</b>	<b>46</b>
2.6.1 A legislação de odores pelo mundo.....	46
2.6.2 A legislação de COV/odores no Brasil.....	47
<b>3 MATERAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1 Caracterização da área de estudo: estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da RPBC.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 Procedimento experimental.....</b>	<b>55</b>
3.2.1 Verificação da potencialidade odorante a partir de efluentes residuais líquidos.....	55
3.2.1.1 Análise físico-química por absorção para verificação de sulfurados e nitrogenados nas lagoas.....	57
3.2.1.2 Análise físico-química por adsorção para avaliação da emissão de COV das lagoas .....	59
3.2.1.2.1 Aspectos gerais de amostragem/análise .....	59
3.2.1.2.2 Verificação dos parâmetros mais adequados à amostragem de COV .....	66
3.2.1.2.3 Verificação da emissão de COV por parte de cada lagoa.....	68
3.2.1.3 Avaliação olfatométrica para determinação da lagoa mais odorante.....	68
3.2.2 Determinação <i>in loco</i> de odores e COV .....	69
3.2.2.1 Equipamento de amostragem dos gases em superfícies líquidas .....	69
3.2.2.2 Determinação de sulfurados e nitrogenados na lagoa .....	71

3.2.2.3 Determinação de COV na estação de tratamento .....	75
3.2.2.3.1 Amostragem dos COV .....	75
3.2.2.3.2 Análise qualitativa dos COV .....	82
3.2.3 Proposta de tratamento .....	82
3.2.3.1 Descrição do experimento .....	82
3.2.3.2 Monitoramento .....	84
3.2.3.2.1 Avaliação olfatométrica.....	84
3.2.3.2.2 Avaliação físico-química.....	85
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>87</b>
<b>4.1 Verificação da potencialidade odorante a partir de efluentes residuais líquidos</b> .....	<b>87</b>
4.1.1 Análise físico-química por absorção para avaliação da emissão de sulfurados e nitrogenados das lagoas .....	87
4.1.2 Análise físico-química por adsorção para avaliação da emissão de COV das lagoas ....	88
4.1.2.1 Verificação dos parâmetros mais adequados à amostragem de COV .....	88
4.1.2.2 Verificação da emissão de COV por parte de cada lagoa.....	89
4.1.3 Avaliação olfatométrica para determinação da lagoa mais odorante .....	91
<b>4.2 Determinação <i>in loco</i> de odores e COV</b> .....	<b>92</b>
4.2.1 Condições ambientes da amostragem.....	92
4.2.2 Determinação de sulfurados e nitrogenados na lagoa de equalização.....	93
4.2.3 Determinação de COV na ETDI.....	94
<b>4.3 Verificação da desodorização de efluentes líquidos via aeração</b> .....	<b>111</b>
4.3.1 Avaliação olfatométrica.....	111
4.3.2 Avaliação físico-química.....	119
<b>5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>124</b>
<b>5.1 Verificação da potencialidade odorante das lagoas</b> .....	<b>124</b>
<b>5.2 Análise qualitativa de odores e COV</b> .....	<b>124</b>
<b>5.3 Desenvolvimento e avaliação da câmara de fluxo</b> .....	<b>126</b>
<b>5.4 Verificação da desodorização de efluentes líquidos via aeração</b> .....	<b>127</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>130</b>

## INDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Emissões de poluentes atmosféricos por fontes estacionárias em Cubatão (t/ano)..	03
TABELA 2 - Capacidade de produção diária da RPBC.....	04
TABELA 3 - Composição da atmosfera terrestre .....	07
TABELA 4 - Padrões nacionais de qualidade do ar, conforme CONAMA nº 03 de 28/06/90 ....	10
TABELA 5 - Intensidade dos odores para piridina e 1-butanol .....	14
TABELA 6 - Escala de categoria do odor .....	14
TABELA 7 - Limites de percepção e toxicidade de alguns compostos odoríferos.....	16
TABELA 8 - Principais aminas relacionadas a ETE (limites de detecção e odor característico). 20	
TABELA 9 - Percentual de contribuição de fontes fixa e móvel para alguns poluentes .....	24
TABELA 10 - Características toxicológicas de alguns COV.....	26
TABELA 11 - Soluções absorvíveis por compostos odorantes .....	37
TABELA 12 - Adsorventes utilizados na amostragem de COV e odorantes em geral.....	38
TABELA 13 - Limites de percepção de odor dos compostos em ppm .....	49
TABELA 14 - Parâmetros referentes à ETDI da RPBC (incluindo lagoas) .....	53
TABELA 15 - Características do afluente (entrada da lagoa).....	55
TABELA 16 - Características físicas das lagoas da RPBC.....	55
TABELA 17 - Especificação dos cartuchos utilizados nas amostragens .....	61
TABELA 18 - Parâmetros do método criado para o ATD .....	65
TABELA 19 - Parâmetros de amostragem para avaliação de vazão, tempo de amostragem e material adsorvente referente às seis corridas .....	67
TABELA 20 - Cartuchos utilizados na amostragem de COV com campânula na LE.....	76
TABELA 21 - Cartuchos utilizados na amostragem de COV sem campânula na LE e LEA.....	78
TABELA 22 - Cartuchos utilizados na amostragem de COV na CPE.....	80
TABELA 23 - Cartuchos utilizados na amostragem de COV na SAO .....	80
TABELA 24 - Concentração de H <sub>2</sub> S por lagoa .....	87
TABELA 25 - Concentração de NH <sub>3</sub> por lagoa .....	87
TABELA 26 - Respostas (em %) dadas pelo júri em relação à intensidade percebida por parte de cada lagoa .....	92
TABELA 27 - Concentrações de H <sub>2</sub> S e NH <sub>3</sub> (em mg/m <sup>3</sup> e ppb) verificadas na LE.....	93
TABELA 28 - Limites de tolerância e percepção para o gás sulfídrico e amônia .....	93
TABELA 29 - Relação entre concentração de sulfetos e pH .....	94



TABELA 30 - Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra LE1 .....	96
TABELA 31 - Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra LE1 .....	96
TABELA 32 - Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra LE2 .....	98
TABELA 33 - Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra LE2 .....	98
TABELA 34 - Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra LE3 .....	100
TABELA 35 - Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra LE3 .....	100
TABELA 36 - Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra LEA .....	102
TABELA 37 - Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra LEA .....	102
TABELA 38 - Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra CPE .....	104
TABELA 39 - Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra SAO .....	106
TABELA 40 - Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra SAO .....	106
TABELA 41 - Valores de OD referentes às corridas 1, 2 e 3 .....	117
TABELA 42 - Valores de T referentes às corridas 1, 2 e 3 .....	118
TABELA 43 - Valores de pH referentes às corridas 1, 2 e 3 .....	119

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Localização do município de Cubatão no Estado de São Paulo.....	03
FIGURA 2 - Esquema geral da ETDI da RPBC. ....	52
FIGURA 3 - Esquema das lagoas de tratamento da RPBC.....	52
FIGURA 4 - Vista aérea da estação de despejos industriais da RPBC .....	53
FIGURA 5 - Esquema da amostragem para a coleta de gás sulfídrico (H <sub>2</sub> S) e amônia (NH <sub>3</sub> )....	58
FIGURA 6 - Detalhes dos cartuchos de aço inoxidável e de vidro.....	59
FIGURA 7 - Caminho dos compostos do cartucho à coluna .....	63
FIGURA 8 - Equipamento de análise: dessorção térmica automática, cromatografia gasosa e espectrometria de massa.....	64
FIGURA 9 - Esquema da amostragem para a coleta de COV.....	67
FIGURA 10 - Esquema da câmara de fluxo para amostragem em superfícies líquidas .....	69
FIGURA 11 - Esquema para amostragem de gases sulfurados e nitrogenados a partir da superfície da lagoa de tratamento de efluentes .....	71
FIGURA 12 - Local de amostragem sobre a lagoa de equalização.....	72
FIGURA 13 - Câmara de fluxo sobre a LE no momento da amostragem.....	73
FIGURA 14 - Esquema para amostragem de COV na lagoa com a campânula .....	75
FIGURA 15 - Esquema para amostragem de COV sem a campânula. ....	77
FIGURA 16 - Locais das coletas de COV sem campânula junto às lagoas.....	78
FIGURA 17 - Local da coleta de COV às margens da LE.....	79
FIGURA 18 - Aeração mecânica da lagoa de estabilização aerada .....	79
FIGURA 19 - Local de amostragem na CPE .....	80
FIGURA 20 - Local de amostragem na SAO.....	81
FIGURA 21 - Esquema do sistema de aeração .....	83
FIGURA 22 - Difusores utilizados: poroso e jato de ar .....	83
FIGURA 23 - Membro do júri olfatométrico durante avaliação da intensidade odorante do efluente .....	84
FIGURA 24 - Sistema de amostragem de COV antes e após aeração .....	86
FIGURA 25 - Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LE.....	90
FIGURA 26 - Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LEA.....	90
FIGURA 27 - Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LMC1.....	90
FIGURA 28 - Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LMC2.....	91
FIGURA 29 - Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LFA1.....	91

FIGURA 30 - Cromatograma referente à amostra LE1 (com câmara de fluxo) – cartucho da frente .....	95
FIGURA 31 - Cromatograma referente à amostra LE1 (com câmara de fluxo) – cartucho de trás.....	95
FIGURA 32 - Cromatograma referente à amostra LE2 (com câmara de fluxo) – cartucho da frente .....	97
FIGURA 33 - Cromatograma referente à amostra LE2 (com câmara de fluxo) – cartucho de trás.....	97
FIGURA 34 - Cromatograma referente à amostra LE3 (sem câmara de fluxo) – cartucho da frente .....	99
FIGURA 35 - Cromatograma referente à amostra LE3 (sem câmara de fluxo) – cartucho de trás.....	99
FIGURA 36 - Cromatograma referente à amostra LEA – cartucho da frente.....	101
FIGURA 37 - Cromatograma referente à amostra LEA – cartucho de trás .....	101
FIGURA 38 - Cromatograma referente à amostra CPE – cartucho da frente .....	103
FIGURA 39 - Cromatograma referente à amostra CPE – cartucho de trás.....	103
FIGURA 40 - Cromatograma referente à amostra SAO – cartucho da frente .....	105
FIGURA 41 - Cromatograma referente à amostra SAO – cartucho de trás.....	105
FIGURA 42 - Cromatograma referente ao branco de laboratório.....	106
FIGURA 43 - Cromatograma referente ao branco das lagoas.....	107
FIGURA 44 - Cromatograma referente ao branco da CPE.....	107
FIGURA 45 - Cromatograma referente ao branco da SAO .....	107
FIGURA 46 - Intensidades odorantes verificadas para os efluentes testemunha e com carga de aeração de $12 L_{ar}/L_{efluente}$ por 4 horas com difusor por jato de ar.....	111
FIGURA 47 - Intensidades odorantes verificadas para os efluentes com cargas de aeração de 24 e $36 L_{ar}/L_{efluente}$ por 4 horas com difusor por jato de ar. ....	112
FIGURA 48 - Intensidades odorantes verificadas para os efluentes testemunha e com carga de aeração de $24 L_{ar}/L_{efluente}$ por 8 horas com difusor por jato de ar.....	113
FIGURA 49 - Intensidades odorantes verificadas para o efluente com carga de aeração de $72 L_{ar}/L_{efluente}$ por 8 horas com difusor poroso. ....	114
FIGURA 50 - Intensidades odorantes verificadas para o efluente testemunha na aeração de 8h com difusor poroso. ....	114
FIGURA 51 - Intensidades odorantes verificadas para os efluentes com cargas de aeração de 12 e $72 L_{ar}/L_{efluente}$ por 8 horas com difusor poroso.....	115
FIGURA 52 - Cromatograma referente ao efluente testemunha antes da aeração (t=0).....	120
FIGURA 53 - Cromatograma referente ao reator A antes da aeração.....	120
FIGURA 54 - Cromatograma referente ao reator B antes da aeração.....	121

FIGURA 55 - Cromatograma referente ao efluente testemunha em $t=4,25$ h.....	121
FIGURA 56 - Cromatograma referente ao reator A em $t=4,25$ h.....	122
FIGURA 57 - Cromatograma referente ao efluente testemunha em $t=8,25$ h.....	122
FIGURA 58 - Cromatograma referente ao reator B em $t=8,25$ h.....	123
FIGURA 59 - Esquema de tratamento por filtração biológica do efluente da ETDI. ....	128

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

A – área

AFNOR – Association Française de Normalisation

ASTM – American Society for Testing and Materials

BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno

$C_i$  – concentração do componente  $i$

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CG – cromatografia gasosa

CNTP – condições normais de temperatura e pressão

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV – composto orgânico volátil

CPE – caixa de passagem

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DQO – demanda química de oxigênio

DTA – dessorção térmica automática

$E_i$  – taxa de emissão do componente  $i$

EM – espectrometria de massa

ETDI – estação de tratamento de despejos industriais

ETE – estação de tratamento de efluentes

$F_{ei}$  – fator de emissão do componente  $i$

g – grama

h – hora

HC – hidrocarboneto(s)

HPA – hidrocarboneto poliaromático

L – litro

LE – lagoa de equalização

LEA – lagoa de estabilização aerada

LFA – lagoa facultativa aerada

LMC – lagoa de mistura completa

m – metro

$M_i$  – concentração molar, [molar]

min – minuto

OD – oxigênio dissolvido

pH – potencial hidrogeniônico

ppb – partes por bilhão

ppm – partes por milhão

Q – vazão volumétrica

RPBC – Refinaria Presidente Bernardes Cubatão

s – segundo

SAO – separadora água/óleo

t – tempo

T – temperatura

UO – unidade odorante

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

V – volume

VDI – Verein Deutscher Ingenieure

W – Watt

$Y_i$  – concentração gravimétrica do componente  $i$

SCHIRMER, W. N. **Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo.** 2004. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

## RESUMO

No processo de refino do petróleo, várias são as operações relacionadas à emissão de compostos odorantes. As substâncias relacionadas ao odor em refinarias de petróleo incluem uma enorme gama de compostos, compreendendo, principalmente, compostos orgânicos voláteis (COV) e inorgânicos como sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), mercaptanas, amônia ( $NH_3$ ), etc. Dentre os COV, os compostos comumente encontrados em unidades de tratamento de dejetos de refinaria referem-se a hidrocarbonetos (aromáticos e parafínicos), cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos, indóis, etc. todos também marcados por um forte caráter odorante. Além da percepção olfativa, vários destes compostos são altamente tóxicos, tais como benzeno, tolueno e xileno e sua exposição prolongada pode acarretar sérios danos à saúde humana. Com o aumento da consciência pública, as reclamações aos órgãos municipais tornaram-se freqüentes, fazendo com que hoje o tratamento de odores seja abordado juntamente com o tratamento de esgotos. Entretanto, antes de buscar-se alternativas de controle, deve-se primeiramente identificar o(s) composto(s) causador(es) do odor. O presente trabalho compreende a amostragem e a análise de gases odorantes presentes na estação de tratamento de despejos industriais da Refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão (SP). A etapa de amostragem incluiu métodos normatizados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) [Métodos TO-17 (adsorção ativa de gases em cartuchos com suporte adsorvente) e OM-08 (estimativa da emissão de gases a partir de superfície líquida com câmara de fluxo – utilizada nas amostragens sobre a lagoa de tratamento)] e compreendeu a qualificação dos gases (COV,  $H_2S$  e  $NH_3$ ), tendo-se por base a concentração dos mesmos em um suporte próprio à natureza do respectivo gás. No caso dos compostos orgânicos, a pré-concentração deu-se em adsorvente (Carbotrap e Tenax) com análise em cromatografia gasosa/espectrometria de massa. No caso do  $H_2S$  e  $NH_3$ , absorção em solução de  $HgCl_2$  e  $HCl$ , respectivamente, para posterior análise gravimétrica e titulação (ou Nessler) para determinação de suas concentrações. Os cromatogramas referentes às amostragens dos COV apontaram elevada concentração de hidrocarbonetos, especialmente BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), largamente encontrados nos derivados do petróleo e de considerável toxicidade à saúde humana. Além da parte analítica, foi ainda verificada a eficiência da aeração do efluente como alternativa de tratamento de odores (oxidação química dos compostos odorantes). Neste caso, foram adotadas diferentes taxas de aeração (num range de 6 a 36  $L_{ar}/L_{efluente}$ ) durante 4 e 8 horas. A eficiência deste processo foi avaliada tanto por análise físico-química (no cromatógrafo) quanto por olfatometria (verificação da intensidade odorante após a aeração, pelo método do n-butanol). O resultado apontou a aeração como eficaz no tratamento, onde a taxa de aeração mais adequada foi a de 36  $L_{ar}/L_{efluente}$  durante 8 horas de aeração (valores máximos avaliados em termos de taxa e tempo).

**Palavras-chave:** câmara isolada de fluxo, composto orgânico volátil, cromatografia gasosa, odor, olfatometria, petróleo.

SCHIRMER, W. N. **Sampling, analysis and proposal of volatile organic compounds (VOC's) and odorants treatment in petroleum refinery wastewater station.** 2004. 140p. Masteral in Environmental Engineering – Post-graduation in Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

### ABSTRACT

The operation of petroleum refinery is related to emission of several substances into atmosphere. Most of these processes are associated to emission of odor compounds, including volatile organic compounds (VOC's), like hydrocarbons (aliphatic and aromatic), alcohols, ketones, organic acids, etc. and inorganic compounds, like hydrogen sulphide ( $H_2S$ ), mercaptans, ammonia ( $NH_3$ ), etc., all of them with a strong bad smell. These atmospheric pollutants, once emitted into the atmosphere, may cause a pollution problem on local scale, such as complaints due to the odor, and also on regional scale, like acid rain or photochemical ozone production. So, from an environmental point of view, it's necessary to limit and control vapour emissions because they affect the change of climate, the growth and decay of plants and mainly, the health of humans and animals. This work has focused on sampling and analysis of odor compounds (VOC's,  $H_2S$  and  $NH_3$ ) in Presidente Bernardes refinery wastewater station, in Cubatão city, São Paulo. The sampling stage included standardized methods by U.S. Environmental Protection Agency [Methods TO-17 and OM-08 (this last includes the sampling with isolation flux chamber)] that concerns the qualitative measures of these compounds. Regarding to VOC's, the gases pre-concentration was carried out by adsorption in two adsorbents (Carbotrap and Tenax) to analyze in gas chromatography/mass spectrometry.  $H_2S$  and  $NH_3$  concentration were evaluated by gravimetric analysis. The cromatograms related to COV analyses pointed a high hydrocarbons concentration, chiefly BTEX (benzene, toluene, ethilbenzene and xilenes), largely found in petroleum products and very toxic. Beyond the analytical part (adsorption and absorption gases), was also evaluated the efficiency of aeration as an proposal to treat the odor gases (chemical oxidation). In this case, it has taken a range of aeration rates (within 6 and 36  $L_{air}/L_{wastewater}$ ) during 4 and 8 hours. The efficiency of this alternative was evaluated by gas chromatography and olfatometric analysis (verification of odorant intensity by butylic alcohol method). Results pointed aeration as an efficient way to treat odorant gases. All of the cases had a final odor intensity smaller then the initial, where the most appropriate rate was 36  $L_{air}/L_{wastewater}$  with 8 hours of aeration.

**Key words:** isolation flux chamber, gaseous chromatography, odor, olfatometry, petroleum, volatile organic compound



## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo constituiu-se, ao longo dos anos, numa das mais importantes fontes de energia e matéria prima disponível para o homem. Sob as mais variadas formas, o mundo tem assistido ao crescimento incessante de sua exploração, principalmente após a Segunda Guerra Mundial. Além de fonte energética, do petróleo derivam inúmeros subprodutos devido a suas propriedades poliméricas, como o plástico, por exemplo. Ao lado desta importância, o petróleo trouxe consigo diversos efeitos relacionados à poluição, tanto durante a sua produção (nos seus diversos estágios de refino) como no seu uso (combustão nos veículos automotores). A emissão de poluentes por refinarias e, posteriormente por veículos, tem sido apontada como uma das principais causas da atual má condição atmosférica, de modo que a preocupação em reduzir (ou mesmo tratar) efluentes gasosos desta natureza já se tornou uma constante dentre as principais tarefas de pesquisadores em todo o mundo. A discussão em torno das emissões atmosféricas está cada vez mais em pauta no planejamento das metas ambientais das indústrias petroquímicas e refinarias.

As operações envolvendo refino do petróleo estão associadas à emissão de várias substâncias na atmosfera, dentre as quais, algumas causadoras de odores e maus cheiros. Durante estas operações, as emissões de gases e vapores são provenientes de juntas de válvulas, bombas, compressores, tanques, controladores de pressão e dutos. As emissões também são comuns quando das operações de estoque e transferência de produtos petrolíferos (ASSUNÇÃO, PACHECO F<sup>o</sup> e LYRA, 2003). Dentre as fontes de odores na indústria do refino do petróleo destacam-se as estações de tratamento de efluentes líquidos. Numa estação de tratamento de águas, quanto mais anaeróbio é o processo, mais os compostos odorantes são microbiologicamente formados. O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), produto da redução do sulfato, é o odorante mais comumente associado a este processo, com forte correlação entre a emissão deste gás e a concentração de odores. Além de sulfurados, compostos orgânicos voláteis (COV) tais como hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e clorados, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, etc. também são identificados em estações de tratamento de efluentes. Assim, a questão dos odores, basicamente, apóia-se sobre os compostos sulfurados em correntes de gás contendo um grande número de COV (STUETZ, 2001).

---

Os odores, de maneira geral, sempre fazem parte de uma situação ou processo, provocando as mais diversas reações, tanto em uma única pessoa quanto em toda uma população a eles exposta. O maior problema enfrentado, quando se tenta oferecer solução para as reclamações de odor feitas por uma comunidade, é a falta de padrões adequados para orientar as autoridades e administradores ambientais das empresas emissoras de tais poluentes em relação às fontes da indústria e/ou do empreendimento responsável pela emissão do odor. Entre todos os tipos de poluição ambiental, os maus odores estão entre os mais difíceis de regular, isto porque um cheiro desagradável é considerado como algo subjetivo e, portanto, legalmente indefinível. Com base neste princípio, as autoridades ficam impedidas de atuar, a não ser que os maus odores causem, simultaneamente, outro tipo de poluição reconhecida por lei. Por isso são poucos os países onde há legislação para esta forma de poluição.

Historicamente, a percepção de odores na vizinhança de instalações industriais tem sido causa de preocupação para habitantes e autoridades de saneamento ambiental. Segundo Kaye e Jiang (2000), a nível mundial, as reclamações a respeito de odor representam mais de 50% das denúncias ambientais encaminhadas pela população aos órgãos de controle ambiental. Semelhantemente ao que se observa em âmbito internacional, a expectativa é de que, também no Brasil, ocorra um aumento no controle de fontes industriais, como a adoção de padrões de emissão mais rígidos (específicos para fontes de diferentes naturezas) e a inclusão de um programa de medida e controle/abatimento de odores. Nesta linha, as indústrias petroquímicas e refinarias estão no topo da lista dos órgãos controladores ambientais, uma vez que figuram dentre as mais passíveis de emissão de odores. A medida de compostos odorantes a partir de suas fontes justifica-se como sendo elemento essencial para o desenvolvimento tanto de estratégias de controle destes odores como de uma legislação pertinente à questão do incômodo olfativo.

A escolha da Refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão (RPBC), como cenário para a aplicação das metodologias de identificação e quantificação de compostos odorantes (a que se propõe este trabalho), deveu-se a um conjunto de fatores: localização da refinaria em área densamente povoada (além de outras indústrias potencialmente odorantes), necessidade de avaliação do impacto individual da refinaria na região, reivindicações rotineiras ligadas à questão do odor por parte das comunidades vizinhas, histórico de multas por emanações odoríferas.

Cubatão, município localizado no litoral paulista (Figura 1), sempre foi conhecido como uma área afetada por problemas de poluição atmosférica, problemas estes que são agravados pela sua topografia acidentada, associada às condições meteorológicas

desfavoráveis, que dificultam a dispersão de poluentes e das grandes emissões de poluentes industriais. O processo de industrialização efetiva de Cubatão iniciou-se em 1954 com a inauguração da Refinaria Presidente Bernardes e acelerou-se bastante a partir de 1960 com a inauguração da COSIPA (Companhia Siderúrgica Paulista). Deste modo, na região, existem pelo menos quatro décadas de poluição intensa que alteraram, de forma aguda, as características da vegetação original. No início da década de 80, foram detectadas anomalias congênitas, perdas gestatórias e problemas pulmonares graves em crianças e idosos nas regiões do pólo petroquímico e siderúrgico de Cubatão. O problema chegou a ser tão grave, que o jornalista paulista Randau Marques batizou a região de *Vale da Morte*, para denunciar os efeitos genéricos da poluição sobre a região.



Figura 1 – Localização do município de Cubatão no Estado de São Paulo

A Tabela 1 mostra as emissões remanescentes dos principais poluentes atmosféricos por fontes estacionárias em Cubatão para o ano de 1997 .

TABELA 1- Emissões de poluentes atmosféricos por fontes estacionárias em Cubatão (t/ano)

<b>Companhia</b>	<b>CO</b>	<b>Mat. Partic.</b>	<b>HC</b>	<b>SO<sub>x</sub></b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>F<sup>-</sup></b>
<i>Carbochloro</i>	6,8	20,7	1,4	197,0	92,0		
<i>Copebrás</i>	1,7	70,3	0,4	1682,0	22,6		
<i>Columbia</i>	14895,0	5,1	550,5	1610,1	8,4		
<i>Cosipa</i>		52756,4	1779,4	6483,5	2988,3	11,3	
<i>DTCS</i>	0,4	1,1	0,1	14,0	5,7		

TABELA 1- Emissões de poluentes atmosféricos por fontes estacionárias em Cubatão (t/ano) (cont.)

<b>Companhia</b>	<b>CO</b>	<b>Mat. Partic.</b>	<b>HC</b>	<b>SO<sub>x</sub></b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>F<sup>-</sup></b>
<i>Estireno</i>	15,8	2,6	2,2	0,3	102,2		
<i>Gespa</i>		12,1					24,2
<i>IFC</i>		12,8					
<i>Liquid Química</i>	0,1	1,2	0,1	3,7	1,6		
<i>Manah</i>	0,5	47,8	0,1	11,2	5,3	1,8	2,9
<i>Petrocoque</i>		505,5		1179,0			
<b>RPBC</b>	<b>1982,0</b>	<b>699,2</b>	<b>2737,3</b>	<b>16659,8</b>	<b>13354,0</b>		
<i>Solorrico</i>	0,9	61,2	0,2	27,9	9,6	3,1	5,8
<i>Tecub-BR</i>			231,1				
<i>Votorantim</i>	0,9	15,3	0,2	29,4	10,1		
<i>Ultraf. Cubatão</i>	5,3	41,7	0,8	505,8	0,1	26,9	
<i>Ultraf. Piaçag.</i>	103,7	337,3	17,2	970,8	669,86	17,1	9,0
<i>Union Carbide</i>	16,6	2,3	0,7	152,4	223,9		
<i>Sant. Papel</i>	6,3	12,8	1,3	170,1	70,8		
<b>TOTAL</b>	<b>17035,9</b>	<b>54605,2</b>	<b>5323,0</b>	<b>29696,8</b>	<b>17564,4</b>	<b>60,2</b>	<b>41,8</b>

Fonte: Adaptado de CETESB (2002).

Hoje, a RPBC é a 5ª unidade do sistema Petrobrás em capacidade de refino de petróleo e uma das que possuem uma linha de produção de derivados das mais variadas. Da RPBC saem 10% de todos os derivados consumidos no país. Do ponto de vista tecnológico, a RPBC é uma refinaria com alta capacidade de conversão, capaz de produzir uma variedade de produtos de grande valor comercial (ilustrado na Tabela 2).

TABELA 2 – Capacidade de produção diária da RPBC

<b>Produto</b>	<b>Produção diária</b>
Gasolina automotiva	6,5 milhões de litros
Gasolina de aviação	340 mil de litros
Óleo diesel	12 milhões de litros
Coque de petróleo	1800 toneladas
Gás natural	700 mil Nm <sup>3</sup>
Gás de cozinha	1,3 milhões de Kg

Fonte: PETROBRÁS (2002)

Além do especificado na Tabela 2, a RPBC também produz: butano desodorizado, benzeno, xilenos, tolueno, hexano, resíduo aromático (utilizado na fabricação de pneus), “bunker” (combustível para navios), enxofre, hidrogênio. Toda esta gama de produção tem consequência direta sobre o meio ambiente e faz da RPBC uma das principais empresas poluidoras da cidade de Cubatão (conforme atesta a Tabela 1). Números como estes reforçam a existência de programas de redução/tratamento de gases emitidos pela refinaria, uma vez

que se trata não apenas de um mero cumprimento da legislação concernente à poluição atmosférica como também (e mais ainda) da preservação da saúde do homem.

O presente trabalho é fruto da parceria do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina com o Centro de Pesquisas da Petrobrás, na linha de pesquisa de análise e controle dos odores e COV. O projeto daí elaborado, intitulado Gestão de Odores em Refinaria de Petróleo, atribuiu a este trabalho, como **objetivo geral**, a caracterização dos principais compostos odorantes presentes na estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da Refinaria Presidente Bernardes, mediante o desenvolvimento de metodologias analíticas para odores e COV, bem como uma proposição de tratamento para estes compostos.

Etapas preliminares como levantamento das principais fontes odorantes dentro da refinaria (neste caso, a estação de tratamento de despejos industriais – ETDI), identificação das principais categorias de compostos odorantes a serem abordadas bem como parte das metodologias de amostragem e análise já haviam sido realizadas em trabalhos anteriores e serviram de base para o estudo aqui apresentado (QUEIROZ e LISBOA, 2002).

Assim, dentro da temática de estudo a qual concerne este trabalho, foram estabelecidos, como **objetivos específicos**:

- desenvolvimento/aplicação de metodologias analíticas para amostragem de compostos odorantes/compostos orgânicos voláteis (COV);
- desenvolvimento de métodos de análise em cromatografia gasosa/espectrometria de massa para avaliação quali/quantitativa dos compostos odorantes/COV amostrados na ETDI;
- identificação de alternativas para controle e/ou abatimento de emissões atmosféricas, focalizando compostos odorantes.

Os aspectos de qualificação e quantificação dos odores foram abordados tendo-se por base análises físico-químicas e olfatométricas. Análises físico-químicas compreenderam, neste caso, a concentração dos gases em suporte ab/adsorvente (dependendo da natureza do gás) para posterior análise em um método mais apropriado à amostra gasosa em questão. A olfatometria (medida de odores) baseia-se na importância das mucosas olfativas do homem como sendo os únicos captadores disponíveis para a avaliação dos incômodos odorantes.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Considerações Gerais sobre a Poluição Atmosférica**

#### **2.1.1 Introdução**

Antes de entrar nas questões relativas à amostragem, análise e tratamento dos poluentes gasosos a que se propõe este trabalho, torna-se não menos importante uma abordagem prévia de alguns aspectos/conceitos relacionados ao ambiente no qual estes compostos estão inseridos. Estes aspectos incluem tópicos importantes a serem considerados com relação à atmosfera, seus constituintes naturais, seus poluentes e efeitos, fontes poluidoras, dentre outros que servirão de base para um melhor entendimento do foco principal do trabalho.

##### **2.1.1.1 A atmosfera terrestre**

O planeta está envolto por uma camada composta de uma mistura de gases, dos quais o nitrogênio é o mais abundante (Tabela 3). A atmosfera se estende por centenas de quilômetros de altura acima da superfície do globo terrestre e pode ser dividida pelas variações verticais de temperatura em: troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera. A troposfera é a camada mais próxima da superfície concentrando cerca de 80% da massa da atmosfera e, possivelmente, todo vapor d'água, nuvens e precipitações. Pouco se sabe sobre a atmosfera exterior, mas estima-se que existam concentrações elevadas de poluentes, principalmente os óxidos de nitrogênio produzidos em parte pela combustão proveniente do tráfego aéreo. Os estudos referentes à poluição atmosférica concentram-se apenas nos primeiros quilômetros da troposfera. A mistura de gases que compõe a atmosfera é relativamente estável ao longo da existência do planeta (ÁLVARES Jr., 2002). De forma resumida, os principais gases que compõem a atmosfera estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 - Composição da atmosfera terrestre

Elemento	% em Volume	% em Peso (seco)
N <sub>2</sub>	78,09	75,81
O <sub>2</sub>	20,94	23,15
Ar	0,93	1,28
CO <sub>2</sub>	0,032	0,046
Outros	0,004	0,014

Fonte: Adaptado de ÁLVARES Jr. (2002)

A quantidade de vapor d'água é altamente variável, atingindo valores que vão de 0,02% em zonas áridas até 4% em zonas equatoriais úmidas. O vapor d'água exerce marcante influência nos movimentos das massas de ar, no espalhamento da luz, na absorção de calor, no comportamento aerodinâmico das partículas em suspensão e reações fotoquímicas na atmosfera.

#### 2.1.1.2 A qualidade do ar atmosférico e os principais poluentes

A qualidade do ar é o termo que se usa, normalmente, para traduzir o grau de poluição no ar atmosférico. Ocorre poluição do ar quando resíduos gasosos modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico, enquanto o meio é considerado contaminado quando existir a mínima ameaça à saúde humana, plantas e animais. A poluição do ar é provocada por uma mistura de substâncias químicas, lançadas no ar ou resultantes de reações químicas, que alteram o que seria a constituição natural da atmosfera. Estas substâncias poluentes podem ter maior ou menor impacto na qualidade do ar, consoante a sua composição química, concentração na massa de ar e condições meteorológicas. Assim, por exemplo, a existência de ventos fortes ou chuvas poderão dispersar os poluentes, ao passo que a presença de luz solar poderá acentuar os seus efeitos negativos (ÁLVARES Jr., 2002).

As fontes emissoras dos poluentes atmosféricos são numerosas e variáveis, podendo ser antropogênicas ou naturais. As *fontes antropogênicas* são as que resultam das atividades humanas, como a atividade industrial ou o tráfego de automóvel, enquanto as *fontes naturais* englobam fenômenos da natureza, tais como emissões provenientes de erupções vulcânicas ou fogos florestais de origem natural (LYRA, 2001).

O nível de poluição do ar é medido pela quantificação das substâncias poluentes nele encontradas. Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que pela concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao gozo da

propriedade e às atividades normais da comunidade. O transporte, dispersão e deposição destes poluentes são fortemente influenciados pelas condições meteorológicas. Determinar as concentrações dessas substâncias é medir o grau de exposição dos receptores como o homem, as plantas e os materiais. Os poluentes incluem qualquer elemento ou composto químico natural ou artificial, capaz de permanecer em suspensão ou ser arrastado pelo vento. Essas substâncias podem existir na forma de gases, no estado líquido, em formas de gotas ou partículas sólidas (ÁLVARES Jr., 2002).

A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores. A determinação sistemática da qualidade do ar deve ser, por problemas de ordem prática, limitada a um restrito número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos materiais e humanos disponíveis. De uma forma geral, tal escolha recai sobre um grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, consagrados universalmente, sendo que a razão da escolha destes parâmetros como indicadores está ligada à sua maior frequência e aos efeitos adversos ao meio ambiente; estes poluentes são (ÁLVARES Jr., 2002; LYRA, 2001):

- partículas totais em suspensão (PTS);
- monóxido de carbono (CO);
- dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>);
- oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O<sub>3</sub>);
- compostos orgânicos voláteis (COV);
- dióxidos de nitrogênio (NO<sub>2</sub>).

Cada um destes componentes contribui em maior ou menor grau para a poluição do ar. Seus efeitos também são diferenciados entre si. Materiais particulados, por exemplo, estão relacionados à visibilidade do meio, corrosão em materiais e problemas de irritação das vias respiratórias no homem. O dióxido de carbono é um gás altamente relacionado às alterações climáticas ao passo que o monóxido de carbono à redução da absorção de oxigênio pelo sangue, podendo, dependendo das concentrações, levar à morte. O ozônio (O<sub>3</sub>) é considerado o maior poluente fitotóxico atmosférico existente, onde provoca redução na colheita e no crescimento de árvores, porque inibe a fotossíntese. No homem, provoca irritação nas vias respiratórias, dor de cabeça, tontura, cansaço e tosse. O ozônio é considerado o principal componente do “smog”. O “smog” fotoquímico é resultado da mistura de ozônio, nitrato de peroxiacetila, aldeídos e outros produtos da oxidação de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, aerossóis etc., formados em atmosferas urbanas altamente poluídas. O “smog”



afeta a visibilidade, além dos danos à saúde, causados pelo ozônio, que são inúmeros: ressecamento das membranas mucosas da boca, nariz e garganta; dores de cabeça; alterações na visão; ardor nos olhos; mudanças funcionais no pulmão; e edema. Seus efeitos podem ser agudos (imediatos) ou crônicos (a longo prazo). Os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) também são um dos principais componentes na formação do ozônio, além de contribuir para a formação da chuva ácida. Os poluentes orgânicos, dentre os quais incluem-se os compostos orgânicos voláteis (COV), são provenientes de um grande número de fontes, tanto naturais quanto antropogênicas. Enquanto as fontes naturais ocorrem, por exemplo, através de processo de fermentação, as emissões antropogênicas são, de modo geral, provenientes de áreas industrializadas. Além de seu papel como um dos precursores na formação de ozônio atmosférico e outros produtos de reações fotoquímicas, os poluentes orgânicos específicos também são de grande interesse devido aos efeitos diretos associados à sua exposição, são eles: depressão do sistema nervoso central (SNC), cefaléia, tontura, fraqueza, espasmos musculares, vômitos, dermatites, fibrilação ventricular, convulsões, coma e até a morte quando existe exposição prolongada. A exposição a tais compostos pode ainda estar associada ao incômodo olfativo (no caso dos odorantes) (ÁLVARES Jr., 2002).

### **2.1.1.3 Padrões de qualidade do ar**

Um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem estar das pessoas. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada. São estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar, primários e secundários.

*a) Padrões Primários da qualidade do ar:* são definidos como as concentrações de poluentes que, se ultrapassados, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazos.

*b) Padrões Secundários de qualidade do ar:* compreendem as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em metas de longo prazo. O objetivo do estabelecimento de padrões

secundários é criar uma base para a política de prevenção e degradação da qualidade do ar (LYRA, 2001).

No Brasil, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama) estabeleceu, pela Portaria Normativa nº348 de 14/03/90, os padrões nacionais de qualidade do ar (Tabela 4). Estes padrões foram submetidos ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em 28/06/90, resultando na Resolução Conama nº 03/90.

TABELA 4 – Padrões nacionais de qualidade do ar, conforme CONAMA nº 03 de 28/06/90

<b>Poluente</b>	<b>Tempo de amostragem</b>	<b>Padrão primário µg/m<sup>3</sup></b>	<b>Padrão secundário µg/m<sup>3</sup></b>
Partículas totais em suspensão	24 horas <sup>1</sup>	240	150
	MGA <sup>2</sup>	80	60
Partículas inaláveis	24 horas <sup>1</sup>	150	150
	MAA <sup>3</sup>	50	60
Fumaça	24 horas <sup>1</sup>	150	100
	MAA <sup>3</sup>	60	40
Dióxido de enxofre	24 horas <sup>1</sup>	365	100
	MAA <sup>3</sup>	80	40
Dióxido de nitrogênio	1 horas	320	190
	MAA <sup>3</sup>	100	100
Monóxido de carbono	1 hora <sup>1</sup>	40000 35 ppm	40000 35 ppm
	8 horas <sup>1</sup>	10000 9 ppm	10000 9 ppm
Ozônio	1 hora <sup>1</sup>	160	160

Fonte: Adaptado de CETESB (2003).

1 – não deve ser excedido mais do que uma vez ao ano

2 – média geométrica anual

3 – média aritmética anual

#### 2.1.1.4 Efeitos genéricos da poluição do ar

A poluição do ar tem vindo a ser a causa de um conjunto de problemas, nomeadamente:

- degradação da qualidade do ar;
- exposição humana e dos ecossistemas a substâncias tóxicas;
- danos na saúde humana;
- danos nos ecossistemas e património construído;

- deterioração da camada de ozônio estratosférico;
- aquecimento global/alterações climáticas

Dentre os efeitos à saúde humana e materiais em geral, destacam-se aqueles citados no item 2.1.1.2. Os efeitos dos poluentes atmosféricos variam em função do tempo e das suas concentrações. Este fato faz com que, normalmente, se fale em efeitos crônicos e agudos da poluição atmosférica. Os efeitos agudos traduzem as altas concentrações de um dado poluente que, ao serem atingidas, podem ter logo repercussões nos receptores. Os efeitos crônicos estão relacionados com uma exposição muito mais prolongada no tempo e a níveis de concentração mais baixos. Embora este nível seja mais baixo, a exposição dá-se por um período prolongado, o que faz com que possam aparecer efeitos que derivam da exposição acumulada a esses teores poluentes.

As emissões atmosféricas geram problemas a diferentes escalas, desde uma escala local (p. ex., as concentrações de monóxido de carbono - CO - provenientes do tráfego junto a estradas congestionadas) à escala global (cujo melhor exemplo são as alterações climáticas que se traduzem, dentre outros efeitos, pelo aquecimento global do planeta (ÁLVARES Jr., 2002; LYRA, 2001)).

## **2.2 Odores**

### **2.2.1 Conceitos**

Odores são resultantes das sensações de moléculas químicas de naturezas diversas (orgânicas ou minerais voláteis com propriedades físico-químicas distintas) que interagem com o sistema olfativo de um corpo causando impulsos que são transmitidos ao cérebro (BELLI e LISBOA, 1998; PROKOP, 1986). O nariz humano é altamente sensitivo, capaz de detectar os odores em concentrações extremamente baixas. (HESKET e CROSS, 1989).

Para a WEF (1995), “os odores referem-se à sensação resultante do estímulo do sistema olfativo, que consiste basicamente de dois subsistemas: o epitélio olfativo e o nervo trigeminal”. Substâncias que ativam este sistema provocando a sensação de odor são denominadas odorantes. A ocasião e a quantidade necessárias a causar um incômodo difere de uma pessoa a outra. Os compostos odoríferos incluem as moléculas orgânicas e inorgânicas. As duas principais moléculas inorgânicas são o ácido sulfídrico e a amônia. Os odores

inorgânicos são geralmente resultantes da atividade biológica, as quais decompõem a matéria orgânica e formam uma variedade de gases mal odorantes tais como: indols, escatoles, mercaptanas e aminas (WEF, 1995).

### **2.2.2 A percepção olfativa**

A resposta a um determinado odor por parte de um indivíduo é algo subjetivo; diferentes pessoas percebem os odores de formas variadas e em diferentes concentrações. Estudos mostram que a sensibilidade olfativa decresce com a idade (pessoas acima de 40 anos exibiram uma maior variação no teste do n-butanol) (BLISS et al, 1996). Segundo Teetaert (1999), “os valores de limites de percepção são geralmente inferiores aos limites de toxicidade alertando o indivíduo da presença de um composto, sem obrigatoriamente induzir um risco tóxico”. Um modelo simples para descrever a percepção humana ao odor é mostrado no esquema a seguir. O processo é visualizado em 2 etapas: a recepção fisiológica e a percepção psicológica, que resulta em uma impressão mental de um odor específico (STUETZ, 2001).

Odor → Recepção (fisiologia) → Interpretação (psicologia) → Impressão do odor

O sistema olfativo é um sistema sensorial especializado na detecção, discriminação e identificação de compostos odorantes. O olfato humano possui em torno de 10 bilhões de receptores aptos a captar a percepção de aproximadamente 100 mil odores ou cheiros diferentes proporcionados por substâncias e compostos denominados odorantes ou odoríferos (KORDON, DHURJATI e BOKRATH, 1996). A interpretação psicológica destes odores leva a um julgamento tanto sobre a intensidade do odor percebido quanto sobre o seu grau de agradabilidade.

### **2.2.3 Características dos odores**

A sensação provocada pela percepção de um odor pode ser considerada sob três aspectos: qualitativo, hedonístico (agradável ou desagradável) e intensidade.

#### **2.2.3.1 Qualidade de um odor**

A qualidade do odor, também conhecida como “caráter do odor”, é uma escala de medida nominal (categoria). O odor é caracterizado usando um vocabulário de referência para

gosto e sensação de odor. A tonalidade afetiva de um odor é imediatamente estimada, pode ser agradável, aceitável, desagradável ou intolerável. As noções são muito subjetivas já que a sensação olfativa é individualizada, embora os tipos de respostas sejam geralmente análogos a uma população homogênea (FERNANDEZ, 1997).

### 2.2.3.2 Intensidade de um odor

A intensidade percebida de um odor é relativa à força do odor acima do limite de reconhecimento (supralimite). A norma ASTM E544-75<sup>1</sup>, “Prática padrão para referência supralimite de intensidade de odor”, apresenta dois métodos referenciando a intensidade de ambientes com odor: Procedimento A - Método da escala dinâmica e Procedimento B - Método da escala estática. O método da escala dinâmica utiliza um olfatômetro, dispositivo com fluxo contínuo de um odorante contínuo padrão (butanol) para apresentação a um júri. O júri compara a intensidade observada de uma amostra de odor a um nível de concentração específico do odor padrão do dispositivo do olfatômetro. A intensidade é usualmente representada usando uma categoria de escala subjetiva (exemplo: fraca-moderada-forte) por magnitude estimada subjetiva (exemplo: odor A é duas vezes tão forte quanto o odor B) ou por referência a um odor específico, do qual a concentração é ajustada até que os odores de referência e do teste tiverem a mesma intensidade percebida. A concentração e a intensidade estão relacionadas, e duas leis são propostas para explicar a relação de intensidade-concentração: a lei de Weber-Fechner [Equação (1)] e a lei de Stevens [Equação (2)] (GOSTELOW, PARSONS e STUETZ, 2001):

$$\text{Lei de Weber-Fechner : } I = a \cdot \log C + b \quad (1)$$

$$\text{Lei de Stevens: } I = KC^n \quad (2)$$

onde I é a intensidade, C a concentração odorante e a, b, K, n são constantes.

A avaliação da intensidade odorante pode ainda ser desenvolvida utilizando-se o método do butanol (ou método da escala estática), que permite comparar a amostra a ser analisada com amostras de referenciais de odores. Este método utiliza uma escala de referência, com concentrações diferentes e conhecidas de soluções em água ou diluídas em ar inodoro (PERRIN, 1994). A avaliação da intensidade odorante é feita conforme a norma ASTM E-544-75 (1997). Essa prática compara a intensidade de odor da fonte com a

---

<sup>1</sup> ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E 544-75. Standart practices for referencing suprathreshold odor intensity. American National Standard. Philadelphia, 1997.

intensidade de uma série de concentrações de referência odorante, que neste caso é o n-butanol. A série de concentrações de butanol (diluída na água), feita para uma específica referência de diluição, serve como escala de referência. A Tabela 5 apresenta as diluições recomendadas conforme a norma francesa AFNOR (1990a) para piridina e 1-butanol. Segundo a norma VDI 3882-Parte 1<sup>2</sup> (determinação de intensidade do odor), para avaliar a intensidade de odor da amostra inalada, o júri deve classificar sua impressão de odor de acordo com o conceito especificado seguindo a escala mostrada na Tabela 6.

TABELA 5 - Intensidade dos odores para piridina e 1-butanol

Concentração (g/L)	Nível	Intensidade do odor
0,001	1	Muito fraco
0,01	2	Fraco
0,1	3	Médio
1	4	Forte
10	5	Muito forte

Fonte: AFNOR<sup>3</sup> (1990a apud BELLI e LISBOA, 1998)

TABELA 6 - Escala de categoria do odor

Odor	Nível de intensidade
Extremamente forte	6
Muito forte	5
Forte	4
Distinto	3
Fraco	2

Fonte: VDI 3882 – Parte I (1992)

### 2.2.3.3 Hedonicidade de um odor

O valor hedônico é uma medida da agradabilidade do odor; uma categoria de julgamento quanto à característica do odor de ser ou não prazeroso. A polaridade prazer/desprazer é acompanhada de forte regularidade na sensação olfativa.

<sup>2</sup> VDI – Verein Deutscher Ingenieure – Olfactometry. VDI 3882 (part 1) - Determination of odour intensity. Berlin, 1992.

<sup>3</sup> AFNOR – Association Française de Normalisation. Mesure olfactométrique-Mesure de l'odeur d'un échantillon gazeux ou d'une atmosphère – intensité supraliminaire (X 43-103). Paris, 1990a apud BELLI F°, P. e LISBOA, H. M. Avaliação de emissões odorantes. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.03, n.03/04, p.101-106, 1998.

## 2.2.4 Natureza dos odores

As substâncias odorantes compreendem uma gama enorme de diferentes produtos químicos. Independente da estrutura ou função química a qual pertencem, as famílias das substâncias odoríferas conferem uma maior ou menor intensidade ao odor percebido e uma característica mais ou menos agradável a esta percepção (CHAMBOLLE<sup>4</sup>, 1984, apud CARVALHO, 2001).

Le Cloirec, Fanlo e Degorge-Dumas (1991) consideram os compostos odoríferos como uma mistura de gases compreendendo as seguintes famílias de compostos:

- *compostos nitrogenados*: amônia, aminas (metil-, etil-, dimetil-, ...), heterociclos;
- *compostos sulfurados*: ácido sulfídrico, sulfetos (metil-, etil-, propil-, ...), mercaptanas (isoamil-, metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil-, isobutil-, t-butil-, ...);
- *compostos oxigenados*: acrilatos, butiratos, acetatos, éteres (etil-, isopropil-, butil-, fenil-, ...), ésteres (etílicos e metílicos), ácidos orgânicos (fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, capróico, ...), aldeídos (form-, acet-, propion-, ...), cetonas (acetona, metiletil-, dietil-, metilisobutil-, pentanona-2, heptanona-2, ...), álcoois (metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, ...), fenóis (fenol e cresol), etc.;
- *hidrocarbonetos*: alcanos (etano, propano, butano, pentano, ciclobutano, ...), alcenos (eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-deceno), aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos), etc.

A Tabela 7 ilustra alguns dos compostos odorantes com seus limites de percepção (limite olfativo), geralmente inferior aos limites de toxicidade.

---

<sup>4</sup> CHAMBOLLE, T. **Les odeurs et les nuisances olfactives**. Cahiers Techniques de la direction de la prévention des pollutions. Ministre de l'environnement; n.15; 1984 apud CARVALHO, C. M. **Odor e biodesodorização em reatores anaeróbios**. 2001. 85f. Dissertação (Mestrado em Eng<sup>a</sup> Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

TABELA 7 - Limites de percepção e toxicidade de alguns compostos odoríferos

Composto	Limite de toxicidade <sup>5</sup>	Limite de percepção
	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
Acetaldeído	78,0	0,21
Ácido acético	8,0	1
Ácido butírico	-	0,001
Ácido clorídrico	4,0	10
Acetona	780,0	100
Acroleína	0,08	0,21
Acrilonitrila	16,0	21,4
Amoníaco	20,0	46,8
Anilina	4,0	1
Benzeno	10	4,68
Bromo	0,1	0,047
Cloro	0,08	0,314
Cloreto de benzila	0,08	0,047
Dimetil amina	8,0	0,047
Dimetil formamida	8,0	100
Dióxido de enxofre	4,0	0,47
Etil mercaptana	0,4	0,001
Formaldeído	1,6	1
Metil etil cetona	155,0	10
Metil isobutil cetona	78,0	0,47
Metil mercaptana	0,4	0,0021
Metil metacrilato	78,0	0,21
Monoclorobenzeno	60,0	0,21
Nitrobenzeno	0,08	0,0047
Paracresol	4,0	0,001
Paraxileno	78,0	0,47
Percloroetileno	78,0	4,68
Fenol	4,0	0,047
Piridina	4,0	0,021
Estireno	78,0	0,047
Sulfeto de dimetila	-	0,001
Ácido sulfídrico	8,0	0,00047
Tetracloroeto de carbono	8,0	100
Tolueno	78,0	2,14
Tricloroetileno	78,0	21,4
Trimetilamina	-	0,00021

Fonte: Adaptado de LE CLOIREC, FANLO e DEGORGE-DUMAS (1991)

<sup>5</sup> Limite de exposição para até 48 horas semanais.



### 2.2.5 Fonte de odores

Compostos odorantes, originados naturalmente ou de atividades industriais, são resultantes das reações e das transferências químicas e/ou biológicas (KOWAL, 1993).

Le Cloirec, Fanlo e Degorge-Dumas (1991), dividem as fontes odorantes em duas categorias:

- odores provenientes da fermentação, ou seja, da transformação de substâncias minerais ou vegetais em moléculas voláteis em meio aeróbio ou anaeróbio. Neste caso, todas as indústrias ligadas a resíduos como ainda demais atividades que requeiram processos biológicos;

- odores da indústria de transformação, como a agroalimentar, química, perfumaria, etc. Neste caso, os odores podem ser provenientes da própria matéria-prima, do produto intermediário ou final, ou ainda de algum subproduto. Essas fontes são de diferentes linhas de produção: armazenamento, síntese, secagem, manutenção, etc.

Muitos compostos odorantes resultam de atividades biológicas ou estão presentes no processo de emissão de substâncias químicas. A maior parte das substâncias odorantes deriva da decomposição anaeróbia da matéria orgânica que contém enxofre e nitrogênio; grande parte é gasosa ou no mínimo tem volatilização significativa. O peso molecular dessas substâncias geralmente é da ordem de 30 a 150 g. Substâncias com elevado peso molecular são menos voláteis e assim têm menos impacto nas questões relativas a odor (PROKOP, 1996).

Numa refinaria de petróleo, por exemplo, vários são os odorantes oriundos das mais diversas etapas de refino. De modo geral, tais emissões incluem material particulado, hidrocarbonetos e outros compostos gasosos, principalmente óxidos de enxofre e nitrogênio, aldeídos, ácidos orgânicos, amônia, gás sulfídrico, etc.

### 2.2.6 Odores x Saúde

Os sintomas mais freqüentemente atribuídos aos odores incluem irritação da garganta, olhos e nariz; dor de cabeça, náuseas, diarreia, rouquidão, inflamação na garganta, tosse, dores no peito, congestão nasal, palpitação, estresse, sonolência e alteração do humor. Geralmente, estes sintomas já aparecem logo nos primeiros contatos com os odores e diminuem (ou desaparecem) após cessada a exposição. Entretanto, indivíduos mais suscetíveis, como asmáticos ou alérgicos, tendem a permanecer com os sintomas ainda por

um longo período além de muitas vezes ter seu quadro clínico agravado por essa exposição (SCHIFFMAN, 2001).

Para um grande número de moléculas odorantes, a irritação só é gerada a concentrações de 3 a 10 vezes superior à concentração necessária à detecção deste odor. Compostos sulfurados ou ainda aminados, podem gerar sintomas pela simples percepção, mesmo que estejam bem abaixo dos limites de toxicidade. Muitas vezes, o limite de percepção não é excedido por um único componente da mistura odorante, mas por grande parte ou ainda todos deles. O sintoma pode ainda ser gerado por um copolvente (pó orgânico, endotoxina, microrganismos, etc.) presente na mistura odorante (SCHIFFMAN, 2000).

### **2.2.7 Olfatometria**

É a medida da resposta de um júri a um estímulo olfativo. A olfatometria baseia-se na importância das mucosas olfativas como os únicos captadores disponíveis na avaliação dos odores. Nestes estudos, o detector disponível para avaliação dos odores é o sistema olfativo do ser humano, encarregando-se de discriminar e identificar os corpos odorantes (BELLINI e LISBOA, 1998).

O aparelho utilizado na olfatometria é o olfatômetro, este aparelho permite a realização da diluição de uma mistura odorante por um gás inodoro e apresentação da mistura diluída a um júri de pessoas, a fim de se determinar limite de percepção e intensidade do ar odorante avaliado.

### **2.2.8 Odores nas estações de tratamento de águas residuárias**

#### **2.2.8.1 Considerações gerais**

O lançamento para o ar de compostos odorantes a partir de estações de tratamento de águas residuárias constitui um fator fundamental para o problema de odores. Os processos biológicos anaeróbios responsáveis pela formação de odor produzem tanto gases inorgânicos quanto COV (MARTIN e LAFFORT, 1991; STUETZ, 2001). Para Belli e Lisboa (1998), os principais subprodutos que geram emissão de odores pertencem às famílias de compostos químicos tais como os sulfurados ( $H_2S$ , mercaptanas e outros polienxofres), nitrogenados ( $NH_3$ , aminas cíclicas) e hidrocarbonetos como fenóis, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos graxos voláteis.

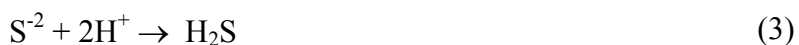
Segundo Stuetz (2001), a partição de odorantes da água para a atmosfera depende basicamente dos seguintes fatores:

- pH e temperatura do líquido residual;
- turbulência do líquido;
- ventilação sobre a sua superfície;
- processos químicos e biológicos no interior do líquido.

### 2.2.8.2 Gases oriundos de águas residuárias

A produção de gases é um reflexo da atividade biológica anaeróbia que consome matéria orgânica, enxofre e nitrogênio presente em águas residuárias. Os principais compostos odorantes em ETE são os seguintes e podem ser assim descritos:

- *Sulfeto de hidrogênio*: vulgo gás sulfídrico, o  $H_2S$  é um gás incolor, corrosivo e extremamente tóxico. Ele é lançado nas correntes gasosas de processos industriais, tais como refinarias de petróleo, tratamento de efluentes, manufatura de papel e no tratamento de combustíveis. Pode ainda ser lançado naturalmente na natureza (fonte biogênica). A produção de  $H_2S$  está ligada às condições de competição entre as bactérias metanogênicas e as sulfato-redutoras (BELLI, 1995). O  $H_2S$ , o mais comum dos gases odorantes encontrados no sistema de coleta e tratamento de águas residuárias, tem como característica um odor de ovo podre. Em concentrações entre 10 e 50 ppm causa náuseas, irritação nos olhos, garganta e nariz e a 100 ppm pode provocar sérios problemas respiratórios. Concentrações entre 300 e 500 ppm podem levar à morte. É importante observar que o  $H_2S$  perde sua característica olfativa acima de 50 ppm não mais podendo ser detectado pelo homem em concentrações superiores a esta (STUETZ, 2001). O  $H_2S$  resulta da redução de sulfato pelas bactérias em condições anaeróbias. O processo de formação do  $H_2S$  pode ser descrito pela seguinte reação [Equações (3) e (4)]:



As espécies sulfuradas em equilíbrio no meio aquoso estão em função do potencial hidrogeniônico. Apenas a forma molecular do  $H_2S$  é responsável pelos problemas de odor. Condições ácidas favorecem a formação de  $H_2S$ , enquanto que básicas inibem sua formação. Num pH neutro, apenas 50% dos íons sulfeto estão sob a forma molecular (WEF, 1995).

- *Amônia*: é um gás incolor, tóxico, corrosivo e altamente reativo. Dissolve-se facilmente em água, onde se transforma em amônio conforme a Equação (5) (caráter básico):



onde o deslocamento deste equilíbrio depende do pH do meio. Até um pH de aproximadamente 7,2, o equilíbrio tende quase todo para a direita. Na digestão anaeróbia a amônia encontra-se na forma iônica, pois o pH é em torno de 7,0. Para valores de pH mais elevados (acima de 9,2), começa a predominar a forma molecular no meio (TRUPPEL, 2002; WEF, 1995). De odor bastante característico (pungente), a amônia é perceptível a concentrações acima de 50 ppm (BUSCA e PISTARINO, 2003). É produzida pela decomposição enzimática e bacteriológica de compostos nitrogenados (HARTUNG e PHILLIPS, 1994).

- *Aminas, indol e escatol*: as aminas são compostos orgânicos (radical  $-\text{NH}_2$ ) derivados do amoníaco. Assim como a amônia, as aminas têm um odor desagradável aliado a uma alta toxicidade e podem estar relacionadas ao tratamento de águas residuais (biomassa). São facilmente volatilizadas em temperaturas superiores a 27 °C (BELLI, 1995). A Tabela 8 apresenta as principais aminas relacionadas ao tratamento de águas residuais bem como seus limites de detecção.

TABELA 8 - Principais aminas relacionadas a ETE (limites de detecção e odor característico)

Composto	Fórmula	Limite de percepção (ppm)	Descrição do odor
Metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	4,7	Peixe podre
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,27	Parecido c/ amônia
n-Butilamina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{NH}_2$	0,08	Azedo
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,34	Peixe podre
Diisopropilamina	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	0,13	Peixe
Dibutilamina	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	0,016	Peixe
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,0004	Peixe podre

Fonte: BUSCA e PISTARINO (2003)

O indol e o escatol (3-metilindol) são formados a partir da degradação das proteínas (BELLI, 1995). Apresentam odor fecal nauseante e são formados por fermentação anaeróbica a partir do ácido aminotriptofane. O escatol é um poderoso odorante, percebido no ar a uma concentração de aproximadamente  $6,9 \cdot 10^{-7}$  ppm (VILA, 1961).

- *Mercaptanas*: ao lado da amônia e gás sulfídrico, as mercaptanas (grupo com radical  $-\text{SH}$ ) estão entre os gases odorantes mais ofensivos em se tratando de emissão de efluentes.

Quanto maior o peso molecular da mercaptana, mais intenso é o seu odor sendo que os membros inferiores da série são os mais tóxicos (VILA, 1961). Mesmo em concentrações muito baixas, são fortemente perceptíveis sendo, por isso, muito utilizadas como gases rastreadores de vazamento de outros gases tóxicos ou inflamáveis, como é o caso da terciobutilmercaptana  $[(\text{CH}_3)_3\text{CSH}]$  na identificação do metano (gás natural). É uma classe de compostos que apresenta uma única molécula de enxofre (tiol) sendo a metilmercaptana o tiol mais comum emitido a partir de biossólidos (TRUPPEL, 2002).

- *Ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres*: neste caso, todos apresentam odor desagradável e baixo limite de detecção olfatométrico (LUDUVICE, 1997). O cheiro característico dos ácidos alifáticos de peso molecular mais baixo passa progressivamente de forte e irritante nos ácidos fórmico e acético a extremamente desagradável nos ácidos butírico, valérico e capróico. Os ácidos de peso molecular mais elevado não têm muito odor por serem pouco voláteis. Os aldeídos também apresentam odores penetrantes e altamente desagradáveis. Com o aumento da massa molecular esses odores vão diminuindo até se tornarem agradáveis nos termos que contêm de 8 a 14 carbonos (McMURRY, 1992). Os álcoois mais elementares (metanol, etanol e propanol) são altamente voláteis e de odor característico, uma vez que o grupo OH constitui importante porção da molécula (SOLOMONS, 1994). Os ésteres com cadeias moleculares menores têm odor agradável, sendo muitos deles utilizados na indústria (por possuírem essência natural de frutas).

- *Metano*: o metano ( $\text{CH}_4$ ) é o primeiro e mais abundante membro da série de hidrocarbonetos parafínicos. É um gás incolor, inodoro e inflamável (misturas de metano com ar, oxigênio ou cloro são explosivas); solúvel em álcool, mas pouco solúvel em água. Ao lado do  $\text{N}_2\text{O}$ , é um dos gases que mais contribuem para o efeito estufa (contribui em média 18%) sendo ainda o principal constituinte do gás natural (HARTUNG e PHILLIPS, 1994).

- *Hidrocarbonetos (HC)*: são compostos formados essencialmente por carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos classificam-se em dois grandes grupos: alifáticos e aromáticos (presença do núcleo benzênico). Os HC podem conter substâncias altamente tóxicas como o benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno (os BTEX, estes aromáticos) e os HPA (hidrocarbonetos poliaromáticos), todos largamente encontrados nos derivados do petróleo (ÁLVARES Jr., 2002; SILVA *et al*, 2003). É importante destacar que não apenas os aromáticos apresentam odor, assim como nem todos os aromáticos apresentam odor característico. O odor está intimamente relacionado à concentração de hidrocarbonetos em um determinado ambiente. Numa ETE, por exemplo, os maiores responsáveis pelo odor são exatamente os compostos desta classe, uma vez que sua elevada concentração acaba muitas vezes se sobrepondo a

vários outros compostos individualmente bem mais odorantes. De modo geral, pode-se observar que cadeias lineares de compostos orgânicos alifáticos apresentam maiores níveis de reconhecimento de odor e este nível decresce com o aumento do peso molecular (BICHARA, 1997).

## **2.3 Os compostos orgânicos voláteis (COV)**

### **2.3.1 Definições**

Os compostos orgânicos voláteis (COV) incluem a maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos por indústrias químicas e petroquímicas. De modo geral, são definidos como compostos orgânicos de elevada pressão de vapor e são facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes. A maioria dos hidrocarbonetos, incluindo orgânicos nitrogenados, clorados e sulfurados são designados como COV. Estes compostos são geralmente encontrados em indústrias de manufatura com operação de solventes orgânicos causando, sobretudo, prejuízos à saúde humana, ambiente e materiais em geral (CHU et al, 2001).

As definições de compostos orgânicos voláteis são abordadas de acordo com suas características físicas e/ou reatividades químicas. A seguir são apresentadas algumas definições de acordo com estes critérios.

#### **2.3.1.1 Definição segundo suas propriedades físico-químicas**

Considera-se COV todo composto que, à exceção do metano, contém carbono e hidrogênio, os quais possivelmente podem ser substituídos por outros átomos como halogênios, oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo, excluindo-se óxidos de carbono e carbonatos. Estes compostos encontram-se em estado gasoso ou de vapor dentro das condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Acrescenta-se ainda que todo produto orgânico tendo pressão de vapor superior a 10 Pa nas CNTP, ou 0 °C e  $10^5$  Pa (1 atm) é considerado um composto orgânico volátil. Nos Estados Unidos, COV são definidos como compostos orgânicos com pressão de vapor superior a 13,3 Pa a 25 °C, de acordo com o método D3960-90 da ASTM. Pela União Européia, COV são compostos orgânicos com pressão de vapor superior a 10 Pa e 20 °C (European VOC Solvents Directive 1999/13/EC). O “Australian National Pollutant Inventory” define COV como um composto químico com

pressão de vapor superior a 2 mmHg (0,27 kPa) a 25 °C, excluindo o metano (LE CLOIREC, 1998; ZYSMAN, 2001). Os COV foram ainda definidos como compostos orgânicos com pontos de ebulição numa faixa de 50 a 260 °C (WHO, 1989). Este intervalo foi escolhido por razões de capacidade de amostragem e de análise, mais do que do ponto de vista dos efeitos à saúde (DEWULF e WITTMANN, 2002).

### **2.3.1.2 Definição segundo sua reatividade**

Moretti e Mukhopadhyay (1993 apud LE CLOIREC, 1998) propuseram um critério baseado na longevidade dos COV no meio natural. Autores anglo-saxônicos classificaram os COV em função do comportamento do radical livre OH<sup>•</sup>. A Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) definiu COV como toda substância carbonada (exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácidos carbônicos, carbonetos, carbonatos metálicos e carbonatos de amônia) que participam de reações fotoquímicas da atmosfera (todavia, alguns destes compostos voláteis têm reatividade química negligenciável) (LE CLOIREC, 1998). Estas definições compõem uma lista considerável de compostos (total de 318).

## **2.3.2 Natureza e toxicologia dos COV**

### **2.3.2.1 Fontes e natureza dos COV**

As concentrações de COV na troposfera são influenciadas pela emissão, dispersão, deposição e reações fotoquímicas. Tanto fontes biogênicas quanto antropogênicas contribuem para a concentração de COV na troposfera. Nas áreas rurais predominam as emissões de origem biogênica ao passo que nas industriais predominam as emissões de origem antropogênica, oriundas da queima de combustíveis fósseis, indústrias químicas/petroquímicas, etc. (HANSEN e PALMGREN, 1996). Dentre as fontes antropogênicas, o principal problema está relacionado à emissão de solventes orgânicos (CUNNINGHAM, 1996). Os solventes orgânicos são usados em um grande número de aplicações industriais. Devido a sua volatilidade, em muitos destes processos eles podem ser emitidos direta [do processo de manufatura, nos tanques de estocagem ou ainda processos de tratamento (lagoas, etc.)] ou indiretamente na atmosfera, geralmente na forma de compostos orgânicos, após ter sofrido transformações físicas e/ou químicas (LIEBSCHER, 2000). Estes solventes podem ser divididos nas seguintes classes: (i) clorados, (ii) aromáticos, (iii) mono e

poliálcoois, (iv) cetonas, alcanos e outros (como ácido acético e dimetilformamida), sendo que os clorados e os aromáticos cobrem aproximadamente 50% destas emissões (CUNNINGHAM, 1996).

As indústrias, principalmente as de processamento de petróleo, são as principais fontes fixas emissoras de gases para a atmosfera. Neste caso, os poluentes mais comuns compreendem COV (principalmente hidrocarbonetos saturados e aromáticos), compostos sulfurados, nitrogenados e material particulado (KALABOCAS et al, 2001). A emissão das fontes fixas mais fontes móveis (veículos) representam cerca de 80% do total de COV lançados no ar. A Tabela 9 apresenta o percentual de contribuição tanto de fonte fixa quanto móvel para alguns poluentes.

TABELA 9 – Percentual de contribuição de fontes fixa e móvel para alguns poluentes

<b>Poluente</b>	<b>Percentual de emissões relacionadas à indústria</b>	<b>Percentual de emissões relacionadas ao transporte</b>
Benzeno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	32	65
Monóxido de carbono (CO)	3	90
Óxidos de nitrogênio (NO <sub>x</sub> )	38	49
Material particulado (MP <sub>10</sub> )	56	25
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	90	2
Ozônio (O <sub>3</sub> )	Proveniente de reações químicas atmosféricas	
<b>Comp. orgân. voláteis (COV)</b>	<b>52</b>	<b>34</b>

Fonte: JONES (1999)

### 2.3.2.2 Impactos dos COV

Do ponto de vista ambiental, torna-se imprescindível o controle da emissão de vapores poluentes na atmosfera, pois mesmo sendo lançados no ar, são capazes de alterar todo o ecossistema de maneira global (ZAMBON, MORITA e SOUZA, 2003). De acordo com estudos já realizados sobre o impacto de COV no ar, o lançamento de clorofluorometanos e demais compostos clorados na atmosfera por exemplo, pode aumentar a absorção e emissão de radiação infravermelha. Assim, retardando-se a perda de calor da terra, clima e temperatura do planeta são afetados. Ainda, quando em combinação com NO<sub>x</sub>, em presença de luz, sofrem oxidação fotoquímica, produzindo o “smog” fotoquímico (KHAN e GHOSHAL, 2000). A maioria destes compostos são perigosos devido aos seus efeitos carcinogênicos e/ou mutagênicos (certas classes de hidrocarbonetos estão associadas a alguns tipos de câncer pela sua exposição à fuligem e alcatrão), mesmo a baixas concentrações (CHUNG et al, 1998).



A poluição devido à emissão de COV tem basicamente dois efeitos sobre o homem e o meio ambiente receptor: os *diretos* e os *indiretos*.

#### 2.3.2.2.1 Efeitos diretos

A emissão de COV tem um impacto direto e importante sobre o homem. O risco toxicológico principal dos COV é ocasionado pela inalação. Os vapores do solvente penetram nas vias respiratórias até os alvéolos pulmonares, onde eles se dissolvem no sangue (ÁLVARES Jr., 2002). No caso dos solventes, a ação sentida no homem passa pelo relaxamento da atenção, diminuição dos reflexos, náuseas, dores de cabeça ou vertigens; o contato freqüente e prolongado pode produzir problemas mais graves tais como eczemas, irritação das mucosas oculares e nasais, doenças pulmonares e do fígado, rins e sangue. A altas concentrações, muitos COV constituem narcóticos em potencial, podendo atacar o sistema nervoso central (GONZALEZ, 1990).

Os COV também têm um importante papel nos processos físico-químicos da troposfera, contribuindo para a formação de ozônio e outros oxidantes fotoquímicos (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 1986). Compostos orgânicos derivados do petróleo constituem um dos maiores problemas de poluição do ar. Dentre eles, encontram-se os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) que são constituintes do petróleo. O petróleo é uma mistura complexa de inúmeros compostos orgânicos, com predominância de hidrocarbonetos; sua composição varia de acordo com sua procedência. Os BTEX, por sua vez, são hidrocarbonetos de cadeia fechada, de difícil degradação. Estes contaminantes são considerados perigosos por serem potenciais causadores de depressão e também de leucemia. O tolueno é o composto aromático mais abundantemente emitido por atividades antropogênicas sendo o benzeno o mais tóxico dos BTEX, pelo fato de ser o maior carcinogênico e também o mais solúvel em água (BENETTI, 1999; LE CLOIREC, 1998). A Tabela 10 mostra alguns compostos orgânicos e suas características toxicológicas.

TABELA 10 – Características toxicológicas de alguns COV<sup>6</sup>

<b>Composto</b>	<b>Volatilidade</b>	<b>Penetração cutânea</b>	<b>Irritação</b>	<b>Poder de embriaguez-narcótico</b>
Acetato de etila	3	1	2	1
Acetona	3	1	1	2
Benzeno	3	2	1	2
Diclorometano	3	1	3	2
Etileno glicol	1	0	2	1
n-Hexano	2	2	1	2
Isopropanol	2	0	1	2
Metanol	2	2	1	1
Metil butil cetona	1	1	1	2
Metil etil cetona	3	1	1	2
Percloroetileno	2	1	2	1
Estireno	3	2	2	2
Tetraidrofurano	3	2	3	1
Tolueno	2	1	1	2
Tricloroetileno	2	2	2	2
Xileno	1	2	1	2

Fonte: Adaptado de LE CLOIREC (1998)

#### 2.3.2.2.2 Efeitos indiretos

A transferência dos COV presentes no ar para o meio aquático também ocasiona uma série de problemas. A água potável, por exemplo, é alterada devido à presença destes contaminantes, seja em lençóis subterrâneos ou mesmo de superfície. Os COV podem ainda ser adsorvidos em diferentes superfícies sólidas (argila, lama, etc.) sendo dessorvidos em outros meios naturais.

Os COV e NO<sub>x</sub> reagem na atmosfera, principalmente quando ativados pela radiação solar, formando um conjunto de gases agressivos, os “oxidantes fotoquímicos”. Dos oxidantes fotoquímicos presentes na atmosfera, o ozônio é o que está em maior quantidade (70 a 80%). Neste caso, A USEPA recomenda uma concentração padrão de ozônio no ar inferior a 50 ppb (30,5 µg/m<sup>3</sup>) durante 8 horas. Uma liminar da Comunidade Européia estabelece uma concentração de 180 ppb (110 µg/m<sup>3</sup>) para uma exposição de 8 horas sem a necessidade de proteção (LE CLOIREC, 1998). Também são foto-oxidantes o peroxiacetilnitrato (PAN), peroxibenzolnitrato (PBN), acroleína, benzopireno, aldeídos, cetonas, etc. (ÁLVARES Jr, 2002).

<sup>6</sup> Os números 1, 2 e 3 são relativos, apenas para comparação entre os compostos.

Os efeitos sobre os materiais também devem ser considerados. O ozônio é também um gás do efeito estufa e, portanto, pode induzir a um aumento da temperatura global do planeta (ÁLVARES Jr., 2002; LE CLOIREC, 1998).

## **2.4 Emissões atmosféricas: natureza, amostragem, qualificação e quantificação de gases**

### **2.4.1 Natureza das emissões atmosféricas gasosas**

Fatores como natureza física da fonte a ser abordada, características e origem dos odores daí emitidos são alguns dos aspectos a serem considerados na caracterização quali/quantitativa dos compostos odorantes. Com o objetivo de facilitar o estudo relativo às emissões atmosféricas, as fontes emissoras de gases a partir de processos industriais foram divididas em 3 categorias: emissões pontuais, emissões fugitivas e emissões evaporativas (LYRA, 2001). O objeto principal de estudo do presente trabalho apóia-se sobre a avaliação das emissões de gases a partir de fontes evaporativas, daí o maior enfoque sobre fontes desta natureza.

#### **2.4.1.1 Emissões pontuais**

As emissões pontuais, ou primárias, são as chaminés de fornos e caldeiras, unidades de processo como “vents”, flares, colunas de destilação e absorção (LYRA, 2001).

#### **2.4.1.2 Emissões fugitivas**

As emissões fugitivas incluem perdas de vapores e gases oriundas de equipamentos como bombas, válvulas, flanges, conexões, etc. A emissão destes equipamentos representa uma parcela significativa das emissões totais de uma planta de processamento de orgânicos, pois apesar de individualmente esses acessórios contribuírem pouco, o seu grande número faz com que o total de emissões seja bastante representativo (LYRA, 2001).

#### **2.4.1.3 Emissões evaporativas**

As emissões evaporativas são provenientes de áreas abertas para a atmosfera. Compõem este tipo de emissão as bacias de decantação, lagoas de estabilização, reatores abertos como as bacias de tratamento biológico de efluentes líquidos, separadores de água e

óleo, redes de drenagem, tanques, ilhas de carregamento e torres de refrigeração (LYRA, 2001). A taxa de emissão de COV a partir de superfícies líquidas quiescentes (sem turbulência) com uma camada sobrenadante (geralmente de óleo) difere-se da emissão de superfície meramente líquida (sem a camada orgânica). Neste caso, a camada sobrenadante funciona como uma barreira, reduzindo a taxa de emissão destes gases para a atmosfera. No caso de superfícies aeradas, a taxa de emissão dos gases é maior, devido ao incremento no coeficiente de transferência de massa (aumento da área superficial do líquido) (EKLUND, 1992).

#### **2.4.2 Técnicas de avaliação de emissões evaporativas**

Basicamente, duas são as técnicas para medir emissões de gases em áreas superficiais (como as lagoas de tratamento): medidas indireta e direta (CUNNINGHAM, 1996).

##### **2.4.2.1 Técnicas baseadas em estimativas ou medida indireta**

Várias são as técnicas disponíveis para calcular emissões atmosféricas de sistemas de tratamento de efluentes industriais. O método a ser utilizado depende dos dados e recursos disponíveis bem como do grau de exatidão requerido na estimativa. A seguir são apresentados alguns destes métodos.

###### **2.4.2.1.1 Cálculos teóricos**

Existem vários documentos da USEPA que mostram equações teóricas para o cálculo das emissões em uma estação de tratamento de efluentes. Estas publicações incluem o Industrial Wastewater Volatile Organic Compound Emissions - Background Information for BACT/LAER Determinations, AP-42, e Air Emissions Models for Waste and Wastewater. As equações aí apresentadas estão baseadas nos conceitos de transferência de massa, equilíbrio líquido-gás e coeficientes de transferência de massa individuais e globais para as fases líquida e gasosa. O cálculo das emissões de COV usa um procedimento complexo, especialmente se for um sistema de tratamento de efluentes que emite um grande número de compostos orgânicos, porque as propriedades físicas dos contaminantes devem ser determinadas individualmente. Por causa da grande complexidade, foram desenvolvidos programas de computador que incorporam as equações para o cálculo destas emissões. Estes programas estão baseados em equações teóricas calibradas usando dados reais, ou ainda, puramente

empíricos, onde as equações são normalmente baseadas em correlações estatísticas com variáveis independentes (LYRA, 2001).

#### 2.4.2.1.2 Fatores de emissão

Fornecem uma estimativa geral acerca das emissões de uma determinada categoria de fontes ou mesmo fontes individuais dentro desta categoria. Os fatores de emissão estimam a taxa pela qual um determinado poluente é particionado para a atmosfera como resultado de algum processo de atividade. Os fatores de emissão para sistema de tratamento de efluentes líquidos industriais foram desenvolvidos para a indústria de polpa de papel e para refinarias de petróleo e referem-se aos três tipos de emissões: fugitivas, superficiais ou ainda pontuais. Estes fatores foram desenvolvidos pelo U. S. National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants (NESHAP). Porém estes dados se restringem a apenas 18 compostos e referem-se a apenas alguns processos de produção, o que acaba limitando muito sua aplicação (LYRA, 2001; USEPA, 1997a). Neste caso, é importante salientar que:

- o cálculo de emissões utilizando tais fatores difere-se bastante da emissão real, sendo menos precisos que uma medição direta na fonte (em geral são valores maiores que os reais);
- os fatores de emissão são mais requeridos na predição da emissão de fontes novas bem como na elaboração de inventários de fontes, cuja emissão real ainda é desconhecida;
- a precisão de uma estimativa geral por fator de emissão dependerá da precisão da estimativa de cada um dos componentes emitidos (USEPA, 1997a).

#### 2.4.2.1.3 Balanço de massa

É o método de estimativa mais simples, baseado na taxa de entrada e saída do resíduo líquido e nas concentrações dos contaminantes na fase líquida. Deve ser notado que este método não leva em consideração o desaparecimento dos contaminantes pelo processo de biodegradação ou outros mecanismos de remoção (LYRA, 2001).

#### 2.4.2.2 Medida direta

Inclui a coleta dos compostos diretamente na fonte para posterior análise. Tanto a amostragem como a concentração destes compostos requer um conhecimento profundo das características da fonte avaliada. Isto porque a seleção de um aparato inadequado para a coleta pode ser causa de erros relevantes nos resultados da análise (STUETZ, 2001). A medida

direta apresenta vantagens em se tratando de técnicas de amostragem em áreas superficiais e envolve a determinação da concentração dos compostos em ambiente próprio (enclausuramento de parte da fonte de emissão) (JIANG e KAYE, 1996). Medidas diretas podem ser dinâmicas ou estáticas.

#### 2.4.2.2.1 Técnicas dinâmicas

As taxas de emissão odorantes das estações de tratamento industrial podem ser feitas através de um túnel de vento portátil ou ainda por câmara de emissão de fluxo. O túnel de vento é projetado para simular uma condição atmosférica simples – fluxo paralelo (com velocidade conhecida) à superfície emissora sem mistura vertical. Esta técnica requer a produção de um fluxo de ar com velocidades de 0,3 a 1,0 m/s no túnel. Este ar é misturado aos gases emitidos da superfície onde é capturado por sacos de Tedlar para posterior análise. Assegurar a capacidade de reprodutibilidade de amostragem diretamente de superfícies tem sido o fato mais considerado no desenvolvimento da técnica do túnel de vento. O túnel tem a vantagem de poder ser aplicado para todos os COV. No caso da câmara de fluxo operando de modo dinâmico (amostragem isocinética), deve haver vazões de entrada e saída de ar no seu interior; neste caso, ocorre uma mistura entre os gases desprendidos da superfície líquida e o ar alimentado ao interior da câmara (gás de arraste). A câmara coletora dos compostos odorantes deve ser projetada de tal forma a equilibrar as pressões externa e interna, de modo a não influenciar a partição água-ar dos compostos. Dentre as vantagens em se amostrar com câmara de fluxo:

- excelente adequação a métodos de análise com baixo limite de detecção;
- baixo custo em relação a outras técnicas e nenhum custo de manutenção;
- mínima mão-de-obra para operação;
- aplicável a superfícies líquidas e sólidas;
- por ser isolado do ambiente externo, as condições ambientais (como o vento) pouco influenciam os resultados.

#### 2.4.2.2.2 Técnicas estáticas

Neste caso, a mistura entre o ar e o composto volatilizado dá-se no interior de uma câmara isolada do meio externo, que pode ser também a mesma câmara de fluxo utilizada na amostragem dinâmica. No caso de amostragem sob regime estático, não há entrada de gás de

arraste no interior da câmara e o movimento natural do ambiente (superfície líquida) por si só provoca o particionamento dos compostos do meio líquido para o gasoso (neste caso, este processo é governado pela teoria dos filmes estagnados) (JIANG e KAYE, 1996). Os resultados obtidos com esta técnica são bastante precisos, embora a técnica dinâmica aproxime-se mais dos valores reais de emissão (pois na prática os gases não estão isolados do meio externo).

### **2.4.3 Considerações sobre partição de gases: mecanismos e cálculos de emissão**

#### **2.4.3.1 Mecanismos de emissão envolvidos nas partições água-ar**

Durante o processo de tratamento de um efluente líquido, os gases até então em solução aquosa podem ser emitidos para a atmosfera por mecanismos de difusão, convecção, ou ainda ambos. O processo difusivo ocorre quando as concentrações dos compostos na superfície do líquido são muito mais altas que as concentrações do ar ambiente. Assim, eles difundem-se para o ar, na tentativa de alcançar o equilíbrio entre as fases líquida e vapor. O processo convectivo ocorre quando fluxos de ar acima da superfície do líquido varrem vapores dos compostos da superfície para o ar. Segundo Mihelcic et al (1993), a magnitude de emissões de voláteis depende de fatores como as propriedades físicas dos contaminantes (pressão de vapor, as constantes da Lei de Henry, solubilidade em água, etc.), a temperatura do efluente (a taxa de transferência cresce com o aumento da temperatura), concentração do poluente nas fases líquida e gasosa, vazão do efluente e da configuração do sistema de tratamento. Um sistema de tratamento de efluentes em contato direto com a atmosfera (como é o caso de lagoas de tratamento, tanques de operação a céu aberto, etc.) permite o contato direto entre os contaminantes do efluente e o ar, caracterizando assim, um grande potencial para emissões de COV e odores em geral.

Para descrever o transporte de compostos orgânicos da água para o ar ou vice versa, deve-se primeiro imaginar os mecanismos de transporte que governam a velocidade do movimento das moléculas ao longo de sua trajetória. Pode-se imaginar, para isso, duas camadas acima da interface ar-água e duas camadas abaixo em série:

1. ar turbulento;
2. ar laminar de 1 mm de espessura;
3. água laminar na ordem de 0,1 mm de espessura;
4. volume homogêneo de água abaixo da região de interface.

A interface entre as camadas 2 e 3 permite o contato entre as moléculas com o ar e a água. As regiões turbulentas (1 e 4) possuem fluidos em movimento por todo o seu volume, ou seja, são homogêneas quanto à concentração e não contribuem significativamente para as mudanças ar-água de um composto volátil. No entanto, entre as camadas 2 e 3 predomina a difusão molecular. Para compensar a velocidade de transporte das moléculas entre o ar e a água no limite entre as duas fases, é estabelecido rapidamente o equilíbrio molecular na interface. A taxa de transferência entre estas duas camadas limites é controlada pela velocidade de passagem através dessas camadas. Como é necessário um tratamento quantitativo destes filmes interfaciais para calcular a taxa de trocas ar-água, torna-se necessário desenvolver modelos com parâmetros apropriadamente ajustados, que levem a razoáveis estimativas do fluxo de volatilização (SCHWARZENBACH, GSCHWEND e IMBODEN, 1993).

#### 2.4.3.1.1 Modelo de dois filmes estagnados

A formulação deste modelo baseado na teoria de limite estagnado visualiza condições onde a camada de água e de ar adjacentes estão estagnadas em sua interface, sendo chamado de *modelo de dois filmes*. Neste caso a taxa de movimento das moléculas através destes dois filmes em série é controlada pela habilidade de difusão do composto. As moléculas na solução aquosa e como vapor no ar estão em constante movimento devido ao movimento Browniano. Como resultado, ocorrerá um transporte líquido de regiões de alta concentração para sítios de menor concentração (SCHWARZENBACH, GSCHWEND e IMBODEN, 1993).

#### 2.4.3.1.2 Modelo de renovação da superfície

Esta teoria não assume filmes estagnados, mas sim elementos de fluido que são momentaneamente expostos à fase gasosa na interface do líquido. Durante este tempo de exposição o gás difunde no elemento fluido, “penetrando” no líquido. Diferentemente da teoria dos dois filmes, o processo de penetração é descrito por uma difusão não estacionária. O tempo de exposição é muito curto ( $<0,1$  s) para prevalecerem as condições estacionárias de difusão. A teoria da penetração possui um maior embasamento teórico.



### 2.4.3.2 Cálculo da emissão de gases a partir de fontes superficiais

Para uma estação de tratamento biológico de efluentes industriais com aeração mecânica, o cálculo da quantidade de composto volátil emitido para a atmosfera a partir da superfície do líquido é determinada por uma relação básica entre a transferência de massa entre um constituinte volátil de um líquido em contato com a atmosfera e a área superficial do sistema aberto de tratamento de efluentes. Esta relação é mostrada pela Equação (6).

$$E = K.C_L.A \quad (6)$$

sendo:

$E$  = taxa de emissão do componente, [g/s];

$C_L$  = concentração do componente na fase líquida, [g/m<sup>3</sup>];

$A$  = área da superfície do líquido, [m<sup>2</sup>]

$K$  = coeficiente global de transferência de massa, [m/s]

O parâmetro mais difícil de ser determinado é o coeficiente global de transferência de massa ( $K$ ), pois é estimado em função do coeficiente individual de transferência de massa de cada composto na fase líquida, do coeficiente individual de transferência de massa de cada composto na fase gasosa e da constante da lei de Henry a partir da constante de equilíbrio.

Existe ainda uma outra equação (bem mais simplificada) proposta pela USEPA para o cálculo das emissões dos compostos emitidos a partir de fontes pontuais, superficiais e ainda móveis. Segundo Gómez et al (2000), esta equação (7) leva em consideração os fatores de emissão ( $Fe$ ) individuais dos compostos emitidos a partir de tais fontes.

$$E_i = \sum_i^n Fe_i.A \quad (7)$$

Nos casos de medida direta de gases emitidos a partir de fontes superficiais líquidas ou mesmo sólidas, utiliza-se a Equação (8) que, segundo Kinbush (1986), é indicada pela USEPA nos casos onde a estimativa se der através de câmara isolada de fluxo (pelo fato de ter-se, neste caso, uma área de controle de emissão). A emissão pode ser então calculada por:

$$Fe_i = \frac{Y_i.Q}{A} \quad (8)$$

onde:

$Fe_i$  = fator de emissão do componente  $i$ , [ $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{s}$ ]

$Y_i$  = concentração do componente  $i$  presente no ar oriundo da câmara, [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

$Q$  = vazão volumétrica do ar da entrada da câmara, [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]

$A$  = área superficial da câmara, [ $\text{m}^2$ ]

O cálculo das emissões pelo coeficiente global, pelos fatores de emissão ou ainda diretamente a partir da fonte, deve ser realizado para todos os voláteis presentes no efluente.

A determinação da concentração máxima do composto na fase gasosa dá-se pela Lei de Henry, descrita pela Equação (9) (STUETZ, 2001):

$$P = H.p \quad (9)$$

onde:

P = fração molar do composto na fase gasosa;

H = constante da Lei de Henry [Pa.m<sup>3</sup>/mol];

p = fração molar do composto dissolvido na fase líquida.

Uma abordagem detalhada de como a Lei de Henry interfere na volatilização de compostos a partir de superfícies líquidas pode ser encontrada na literatura (JIANG, BLISS e SCHULZ, 1995). Geralmente, se a constante da Lei de Henry excede 250 Pa.m<sup>3</sup>/mol, o processo de volatilização é controlado pela fase líquida. Em tais casos, condições turbulentas na fase líquida ocasionarão elevadas taxas de emissão. Se o valor da constante é inferior a 2,5 Pa.m<sup>3</sup>/mol, o processo de volatilização é controlado pela fase gasosa. Nestes casos, condições turbulentas na fase gasosa ocasionarão elevadas taxas de emissão.

#### **2.4.4 Técnicas para amostragem de compostos gasosos**

A análise físico-química tem por objetivo identificar e quantificar as moléculas presentes num gás ou ar com odor. Neste caso, a utilização de um método de amostragem adequado é primordial para a análise destes compostos, uma vez que o gás a ser avaliado pode conter vários compostos com propriedades diferentes, tais como massa molecular, função química, concentrações variáveis, níveis de odor e volatilidades distintas. A escolha depende principalmente das características das amostras a serem analisadas. Quando a concentração do composto no ar é elevada, a análise direta é possível sem a necessidade de concentrar as amostras. Do contrário, torna-se necessária a pré-concentração da amostra para sua análise (LE CLOIREC, FANLO e DEGORGE-DUMAS, 1991).

##### **2.4.4.1 Amostragem sem concentração**

Técnica utilizada quando a concentração dos compostos no ar é suficientemente elevada de modo a permitir sua caracterização. Compreende amostragem em materiais especiais como sacos plásticos, ampolas de vidro ou ainda containeres metálicos.

#### 2.4.4.1.1 Sacos plásticos

Consistem de sacolas (cujo volume pode variar) manufaturadas a partir de diferentes materiais: Teflon, Tedlar, Mylar, ou ainda polímeros como o polietileno, polipropileno, PVC, poliamidas, dentre outros. Todos estes materiais devem ter como propriedade comum impedir a interação dos compostos amostrados com as paredes internas dos sacos (LE CLOIREC, 1998). As sacolas de Tedlar vêm sendo largamente utilizadas para amostragem de gases odorantes (nos casos de análise para verificação da intensidade odorante) uma vez que apresentam uma interação muito baixa entre suas paredes e os compostos amostrados (WANG et al, 1996).

#### 2.4.4.1.2 Ampolas de vidro

As ampolas têm a desvantagem de ter uma capacidade de amostragem bem inferior aos sacos. Seu volume compreende valores entre 0,25 e 3,0 litros. Os frascos de vidro são geralmente constituídos por 2 registros (de Teflon para evitar contaminação), onde o ar a ser avaliado pode ser coletado por circulação, aspiração ou depressão. Estes frascos são utilizados na coleta de gases inertes, não sendo recomendados para a amostragem de compostos reagentes (LE CLOIREC, 1998).

#### 2.4.4.1.3 Contêineres metálicos

Os contêineres, também chamados de “canisters”, são fabricados em aço inoxidável e são muito utilizados, principalmente na América do Norte (esta técnica foi estabelecida pela USEPA). As paredes internas recebem um tratamento de polimento e de desativação eletrostática para inertização do material. Também são utilizados na coleta de gases inertes, apresentando capacidade de armazenamento que varia de um até várias dezenas de litros, podendo assim amostrar volumes de gás bem mais significativos que no caso das ampolas. Possuem elevada resistência, o que acaba favorecendo sua utilização em campo (LE CLOIREC, 1998).

### 2.4.4.2 Amostragem com concentração

Algumas vezes, a concentração do composto no ar está abaixo dos limites de detecção dos instrumentos analíticos. Assim, torna-se necessária a pré-concentração dos gases, que

pode dar-se por absorção ou adsorção dos poluentes. Nos dois casos, tem-se a passagem de um volume de ar suficiente através de uma solução absorvente (no caso da absorção) ou ainda por leito adsorvente (adsorção). Tanto no caso da absorção quanto da adsorção, é necessário conhecer, a uma determinada temperatura e vazão, a capacidade de saturação da solução ou adsorvente. Caso a solução ou leito sejam saturados, a análise quantitativa já não é mais válida, uma vez que os compostos a serem avaliados poderão não ser mais retidos pelos seus respectivos suportes.

#### 2.4.4.2.1 Amostragem por absorção

A técnica de absorção consiste na fixação seletiva dos compostos ou família de compostos, dosada sob a forma de uma solução ou precipitado que posteriormente serão analisados (MARTIN e LAFFORT, 1991). A absorção química é um método de análise simples, que permite a quantificação global de um gás. O procedimento baseia-se na inserção do gás a ser analisado em meio líquido reativo, que será posteriormente quantificado por análise gravimétrica ou fotométrica. As soluções absorventes devem permitir uma captura rápida e integral dos gases a serem analisados e são escolhidas em função da natureza dos compostos capturados e dos tipos de análise a serem feitas. Segundo Maris e Laplanche (1995), a eficiência de captação de gases por esse método é de 98%. A eficácia da absorção depende da natureza dos poluentes, da concentração destes compostos no gás, da geometria do sistema absorvedor, da vazão do gás e da temperatura da solução absorvente. Uma amostragem adequada compreende um contato eficaz entre absorbato e absorvente (LE CLOIREC, 1998). A Tabela 11 mostra os produtos odorantes e as soluções necessárias na sua captura (LE CLOIREC, FANLO e DEGORGE-DUMAS, 1991).

TABELA 11 - Soluções absorvíveis por compostos odorantes

<b>Poluentes capturados</b>	<b>Soluções absorventes</b>
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	HCl 0,1 N ou H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,5%
Aminas	HCl 0,1 N
Aldeídos e cetonas	NaHSO <sub>3</sub> 4%
H <sub>2</sub> S e mercaptanas	HgCl <sub>2</sub> 4%, Acetato de zinco

Fonte: LE CLOIREC, FANLO e DEGORGE-DUMAS (1991)

#### 2.4.4.2.2 Amostragem por adsorção

A amostragem sobre adsorventes sólidos é um dos métodos mais utilizados em razão da grande diversidade de suportes adsorventes (cobrindo praticamente todos os compostos), da simplicidade do processo de amostragem e da precisão do processo de análise. Na adsorção, os compostos (adsorbato) são fixados na superfície do sólido adsorvente por adsorção física (fisissorção). As forças de Van der Waals (responsáveis pela ligação adsorbato-adsorvente), são ligações relativamente fracas; um aumento na temperatura do sistema é suficiente para elevar a energia cinética das partículas adsorvidas provocando sua desorção do sólido. Por isso a amostragem deve ocorrer à temperatura controlada. Em geral, existem adsorventes específicos para cada família de compostos (Tabela 12) (LE CLOIREC, FANLO e DEGORGÉ-DUMAS, 1991).

TABELA 12 – Adsorventes utilizados na amostragem de COV e odorantes em geral

<b>Adsorvente</b>	<b>Composto ou família</b>
Carbotrap, XAD, Tenax	Ácidos orgânicos
Carvão ativado	COV
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5% sobre Chromosorb	Amônia
Sílica gel ativada	Aminas
Sílica gel ativada	Álcool
Carbotrap, XAD, Tenax	Ácidos orgânicos
Carvão ativado	COV
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5% sobre Chromosorb	Amônia

Fonte: LE CLOIREC, FANLO e DEGORGÉ-DUMAS (1991)

O processo de amostragem consiste em passar um volume conhecido do gás a ser avaliado através de tubos (cartuchos) preenchidos com substâncias adsorventes próprias aos produtos amostrados. Este volume é função da concentração do poluente no gás (LE CLOIREC, 1998). Pequenas bombas manuais para aspiração de ar garantem os volumes amostrados sendo que as vazões de aspiração podem ser avaliadas em laboratório (LISBOA, 1996). Uma vantagem da amostragem de ar com bomba é que mais de um adsorvente pode ser usado em série.

A faixa de vazão geralmente usada para amostragem de ar está entre 10 a 200 mL/min para cartuchos com diâmetro externo de ¼". Os fatores que limitam a seleção da vazão incluem:

- a difusão do analito ocorre numa vazão de ar de aproximadamente 1 mL/min nos cartuchos da Perkin Elmer. Assim, as vazões da bomba devem ser mantidas acima de 10 mL/min para minimizar os efeitos causados pela difusão natural do COV no cartucho;

- há um risco significativo dos componentes escaparem pelo final do cartucho, se uma vazão excessiva for usada (por exemplo, superior a 200 mL/min) .

## **2.4.5 Métodos para análise quali/quantitativa de gases**

### **2.4.5.1 Métodos para análise de COV**

Na análise de COV por cromatografia gasosa, a escolha da coluna cromatográfica é fator primordial para uma separação eficiente dos compostos. Neste caso, as propriedades da fase estacionária devem ser compatíveis com a natureza dos compostos a serem avaliados (no caso dos COV, a coluna deve ser de baixa polaridade ou mesmo apolar). Detetores convencionalmente utilizados na identificação de COV são o FID (ionização de chama) ou ainda espectrômetro de massas (universal - para todos os compostos). Na etapa de quantificação, após a obtenção do cromatograma, faz-se a integração dos sinais, afim de transformar a área do sinal emitido pelo detetor em uma medida relacionada à quantidade da substância analisada na amostra. A integração dos sinais pode ser feita pela área do pico. As áreas obtidas na integração são então relacionadas à concentração de uma dada substância da amostra. Neste caso, a quantificação pode dar-se pelos métodos da normalização, padronização interna ou externa (COLLINS, BRAGA e BONATO, 1990).

### **2.4.5.2 Métodos para análise de gases inorgânicos**

Compostos como  $H_2S$ , por exemplo, podem perfeitamente ser analisados por cromatografia gasosa. Neste caso, cabe uma coluna específica bem como detetor apropriado (detetor fotométrico de chama - FPD). Alternativamente à análise cromatográfica, existem outras técnicas que podem ser perfeitamente utilizadas na análise/quantificação de gases inorgânicos. Estas técnicas incluem análises volumétricas, gravimétricas e espectrofotométricas e podem ser perfeitamente aplicáveis a certos COV embora sejam essencialmente utilizadas na análise de poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogênio, de enxofre e de carbono, ou ainda amônia, sulfeto de hidrogênio, etc. Um exemplo de análise volumétrica concernente à quantificação de gás sulfídrico é o método de Reich. Esta técnica

consiste em medir o volume do gás necessário para assegurar a descoloração de uma solução de iodo. Um exemplo de análise gravimétrica utilizado na quantificação de compostos de enxofre (tióis ou mesmo gás sulfídrico) é através da técnica do borbulhamento. Esta técnica permite que se forme, na amostragem do H<sub>2</sub>S, uma massa de precipitado. Uma vez determinada a massa do precipitado, a concentração do gás pode ser determinada pela metodologia proposta por Maris e Laplanche (1995), utilizando-se da Equação (10):

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\text{massa do precipitado (g)} \cdot 32}{326 \cdot V_{\text{amostragem}} (\text{m}^3)} \quad (10)$$

onde:

- 32 corresponde à massa atômica do S;
- 326 corresponde à contribuição mássica média por número de moles de compostos sulfurados precipitados e permite calcular uma concentração global de H<sub>2</sub>S e mercaptanas;
- V: volume de ar que passou pela solução de HgCl<sub>2</sub> dado pela Equação (11):

$$V_{\text{amostragem}} = Q_{\text{amostr.}} (\text{m}^3/\text{h}) * \text{tempo}(\text{h}), [\text{m}^3] \quad (11)$$

- C: concentração de sulfetos particionada para o ar a partir do efluente
- m: massa do precipitado [g]

A quantificação da amônia (NH<sub>3</sub>) pode ser feita com destilação expressa em equivalentes de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, seguido de titulação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A concentração da amônia pode ser calculada pela Equação (12):

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{x}{V} \quad (12)$$

onde:

- x: massa de amônia obtida em 100 mL de ácido clorídrico;
- V: volume do gás que passou na solução de HCl.

Dependendo dos níveis de concentração de NH<sub>3</sub> presentes em solução, a análise de nitrogênio amoniacal (destilação) pode não detectar os compostos desta natureza. Para tanto, pode ser utilizada a técnica da colorimetria, que baseia-se na intensidade da cor da solução absorvente (medida a partir de um espectrofotômetro).

## 2.5 Gestão de odores

Há dois métodos básicos pelos quais pode-se controlar a emissão de COV e odores nos processos industriais. Estas técnicas são divididas em dois grupos: a) modificação do processo e/ou equipamento; b) técnicas de tratamento. O primeiro grupo é um método indireto de controle de COV e compreende as chamadas “tecnologias limpas”, uma vez que tal controle é conseguido através da modificação do equipamento/processo, alteração de matérias primas por outras ecologicamente mais adequadas, manutenção dos equipamentos e operação dos mesmos dentro da sua limitação, etc., sempre com o objetivo de prevenir o escape dos gases ou evita que se formem (SCHIRMER e LISBOA, 2003). O segundo grupo abrange os métodos diretos de controle e inclui técnicas destrutivas como incineração e biofiltração, e técnicas recuperativas, como absorção, adsorção, condensação e separação por membranas. Assim, compostos voláteis, quer retirados de correntes industriais, refinarias, correntes de águas residuais ou evacuados do solo contaminado, podem ser coletados para serem destruídos ou reutilizados através de uma destas técnicas (KHAN e GHOSHAL, 2000).

### 2.5.1 Métodos indiretos de controle

Técnicas de controle de odor podem ser voltados à prevenção da geração de odores ou mesmo minimização dos despejos (redução da liberação dos gases odorantes). A seleção dos processos de tratamento adequados a este caso pode afetar positivamente a geração de odores (STUETZ, 2001). A minimização do odor a partir de águas residuais em ETE pode abranger uma série de procedimentos destinados ao seu controle, dentre os quais (WEF, 1995):

- controle na fonte: geralmente, o controle do material descartado já nas primeiras etapas do tratamento pode reduzir significativamente os problemas relacionados a odores nas etapas posteriores do tratamento do efluente;
- redução do tempo de estocagem do efluente e do lodo sob condições anaeróbias;
- redução do fluxo turbulento ou mesmo grandes quedas hidráulicas de efluente;
- projeto e operação adequados dos equipamentos: incluindo fatores como projeto hidráulico condizente com a capacidade da unidade, aeração adequada, correto dimensionamento de tanques e equipamentos, etc.
- adição de produtos químicos ao efluente nas etapas do pré-tratamento e tratamento.

Com relação a este último item, vários produtos químicos podem ser efetivamente utilizados na redução ou mesmo eliminação de odores em estações de tratamento de efluentes.



O tratamento pelo uso de substâncias químicas tem resultados com excelente custo/benefício. Devido ao fato de a maioria dos odores serem produzidos sob condições anaeróbias, alguns aditivos químicos removem odores pelo simples incremento de oxigênio no efluente. Entretanto, é difícil manter a mesma faixa de concentração de oxigênio em todas as condições de operação. Assim, para mantê-la suficientemente elevada, fontes suplementares de oxigênio devem ser fornecidas à unidade. A ação do oxigênio como oxidante pode dar-se diretamente sobre os compostos odorantes ou ainda pelo fornecimento de oxigênio requerido às bactérias aeróbicas que oxidarão tais compostos através de mecanismos metabólicos (WEF, 1995).

## **2.5.2 Métodos diretos de controle**

### **2.5.2.1 Técnicas destrutivas**

#### **2.5.2.1.1 Incineração**

A incineração é um método bastante eficaz na eliminação de gases e vapores de origem orgânica, sendo o método de tratamento mais utilizado em refinarias de petróleo. A incineração pode ser utilizada para a oxidação de COV e inorgânicos como, por exemplo, o gás sulfídrico ( $H_2S$ ), que é um gás de odor bastante desagradável. Os processos de incineração abrangem basicamente dois: térmica e catalítica, que permitem o tratamento eficaz de COV de maneira relativamente econômica. Os incineradores conseguem eficiência de remoção de orgânicos na faixa de 90 a 98% (ÁLVARES Jr., 2002; KHAN e GHOSHAL, 2000).

#### **2.5.2.1.2 Tratamento biológico**

O tratamento biológico tem demonstrado ser uma tecnologia de custo efetivo na remoção de COV e outros poluentes de correntes gasosas. Os processos biológicos de tratamento de gases consistem na transferência de compostos voláteis, mal odorantes, para uma fase líquida e, em seguida, na degradação destes compostos por meio de microorganismos. Aplica-se este processo a produtos biodegradáveis e relativamente solúveis em solução aquosa. Devido a sua origem biogênica, compostos odorantes podem ser considerados biodegradáveis. Compostos tratados biologicamente são primariamente orgânicos voláteis, compostos sulfurados e nitrogenados reduzidos, tipicamente degradados como substratos primários ou como cometabólitos. Há basicamente 3 grupos de processos biológicos de tratamento de gases. Eles se diferem segundo as características móveis ou

estáticas da fase e da biomassa (células livres ou imobilizadas sobre o suporte) no interior do reator biológico: o biofiltro, a lavagem biológica e os leitos bacterianos. Percentuais de eficiência vão de 85 a 99% (ÁLVARES Jr., 2002; KHAN e GHOSHAL, 2000; BELLI, 2001).

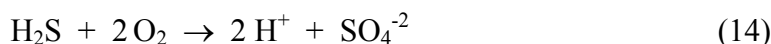
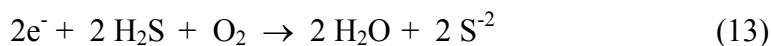
#### 2.5.2.1.3 Aeração

A aeração é uma operação unitária de fundamental importância em um grande número de processos aeróbios de tratamento de esgotos. Desde que o líquido esteja deficiente de um gás (neste caso, o oxigênio), há uma tendência natural do gás passar da fase gasosa (onde encontra-se em quantidade satisfatória) para a fase líquida (onde está deficiente). Por dissolver-se mal em meio líquido, há a necessidade de se acelerar a taxa de transferência de oxigênio para o meio líquido através de aeração artificial, com o uso de difusores (aeração por ar difuso – introdução de ar no interior do líquido) ou mesmo mecanicamente (aeração superficial – exposição do líquido, na forma de pequenas gotas ao ar, ocasionando a entrada do ar no meio líquido).

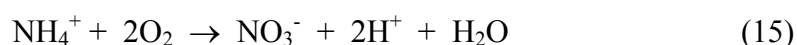
Sob condições aeróbias ou mesmo anóxicas, as bactérias agem no sentido de oxidar a matéria orgânica do meio efluente. Mantendo as condições aeróbias, tem-se os seguintes efeitos:

- inibição das bactérias sulfato-redutoras;
- oxidação química/bioquímica dos compostos formados anaerobicamente para compostos menos odorantes, incluindo o ácido sulfúrico, nitratos e dióxido de carbono. A oxidação de sulfetos em efluentes acontece a uma taxa entre 1,0 e 1,5 mg/L/h. Se o oxigênio dissolvido está disponível, os hidrocarbonetos, por exemplo, podem ser oxidados a álcoois e, estes, em aldeídos e cetonas; e aldeídos podem ser facilmente oxidados a ácidos carboxílicos que, por sua vez, são oxidados em dióxido de carbono e água (WEF, 1995).

A redução de sulfatos por bactérias sulfato-redutoras com a produção de  $H_2S$  é considerada a mais importante reação de geração de odor. Estas bactérias são heterotróficas e respiram sulfatos para gerar energia pela assimilação de matéria orgânica e liberação de sulfetos na solução. São estritamente anaeróbias operando com baixo potencial de redução (inferior a  $-200$  mV). Quando o oxigênio ou nitrato estão presentes, estas bactérias não se desenvolvem; entretanto, podem sobreviver a condições adversas de temperatura, aeração, salinidade e pressão, reaparecendo em condições anaeróbias (STUETZ, 2001). A injeção de ar faz com que a concentração de  $O_2$  no meio aumente transformando o  $H_2S$  (odorante) em formas ionizadas como  $S^{2-}$  e  $SO_4^{2-}$  (não-odorantes), conforme as seguintes reações:



Na oxidação da matéria nitrogenada, a amônia é transformada em nitritos e estes em nitratos (nitrificação). Os microorganismos envolvidos neste processo são autotróficos quimiossintetizantes, para os quais o gás carbônico é a principal fonte de carbono, e a energia é obtida através da oxidação de um substrato inorgânico, como a amônia e formas mineralizadas. A reação global de nitrificação é dada pela Equação (15):



Na caracterização odorante de águas residuais, normalmente não há interesse em se determinar todos os compostos dos quais o efluente é constituído, não só pela dificuldade ou demora dos testes como também pelo fato de não serem estes compostos, muitas vezes, os mais indicados à caracterização daquela amostra. Assim, é preferível a utilização de parâmetros indiretos que traduzam o caráter ou o potencial odorante do despejo em questão. Tais parâmetros definem a qualidade do esgoto, podendo ser divididos em físicos (temperatura, oxigênio dissolvido) ou químicos (determinação dos sólidos totais da amostra, da matéria orgânica, pH, demandas química e bioquímica de oxigênio) (VON SPERLING, 1996b; WEF, 1995).

Medidas utilizadas como parâmetro na predição da potencialidade para emissão de odores são a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO), o pH, oxigênio dissolvido, temperatura (VON SPERLING, 1996b; WEF, 1995):

- *demanda bioquímica de oxigênio*: a DBO retrata a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar, através de processos bioquímicos, a matéria orgânica carbonácea. É, portanto, uma indicação indireta do carbono orgânico biodegradável. Um aumento na demanda bioquímica de oxigênio leva ao consumo acelerado do oxigênio dissolvido no meio e um aumento simultâneo na taxa de produção de compostos odorantes. O consumo do oxigênio acelera o desenvolvimento de condições anóxicas ou anaeróbias, próprias à produção de odores;

- *demanda química de oxigênio*: a DQO mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica. É, portanto, uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente;

- *potencial hidrogeniônico*: o pH de águas residuais pode afetar o potencial para o lançamento de compostos odorantes na atmosfera significativamente. Isto ocorre no caso de bases e ácidos fracos como o H<sub>2</sub>S, mercaptanas e aminas, compostos tipicamente odorantes. Ácidos fracos são mais propensos de serem lançados no ar tendo um baixo pH devido à maior proporção de material não-ionizado;

- *oxigênio dissolvido (OD)*: é o principal parâmetro de caracterização dos efeitos da poluição das águas por despejos orgânicos. Águas residuais com elevada concentração de oxigênio dissolvido levarão mais tempo para atingir condições anóxicas e, conseqüentemente, produzir compostos odorantes. A maior parte do odor produzido em unidades de tratamento pode ser prevenido se uma concentração de OD de pelo menos 1 mg/L for estabelecida.

- *temperatura*: elevações da temperatura aumentam a taxa de transferência de gases, causando mau cheiro. As taxas de reação biológica em águas residuais são dependentes da temperatura. Em geral, o consumo de oxigênio em águas residuais dobra a cada 10 °C acrescidos na temperatura. Por isso, a temperaturas mais elevadas o aparecimento de condições anóxicas no efluente é facilitado, colaborando para a formação de gases odorantes.

### **2.5.2.2 Técnicas não-destrutivas**

#### **2.5.2.2.1 Absorção**

Mais especificamente, no controle de poluição do ar, a absorção envolve a remoção de um contaminante gasoso (absorbato) de uma corrente gasosa por sua dissolução em um líquido (absorvente). A absorção é um processo de transferência de massa que se dá devido a uma diferença de concentração entre os meios presentes. A eficiência de remoção dos gases é devida ao tempo de contato, à concentração do meio absorvente, à velocidade de reação entre o absorvente e os gases, ao coeficiente de transferência de massa. Os equipamentos utilizados na remoção de contaminantes gasosos são os absorvedores (ou lavadores). A faixa usual de eficiência de absorvedores é de 80% a 99% (até 99,7%), para equipamentos adequadamente projetados (ÁLVARES Jr., 2002; KHAN e GHOSHAL, 2000).

#### **2.5.2.2.2 Condensação**

Condensação é um método de redução de um gás/vapor a um líquido. Quando uma corrente gasosa quente contata uma superfície resfriada do condensador, o calor é transferido deste vapor para a superfície fria. Com a redução da temperatura da corrente, reduz-se

também a energia cinética das moléculas do gás e, conseqüentemente, o volume que estas partículas ocupam. A redução na velocidade das partículas facilita o choque entre elas propiciando desta forma a condensação do líquido. Neste caso, os percentuais de eficiência na recuperação dos gases vão de 70 a 85% (KHAN e GHOSHAL, 2000). Os condensadores, geralmente associados a outro equipamento de controle, têm sido utilizados na redução de orgânicos emitidos em indústrias petroquímicas, refino de petróleo, asfalto, indústria farmacêutica, etc. (ENGLEMAN, 2000).

#### 2.5.2.2.3 Adsorção

A adsorção em sólidos, particularmente carvão ativado, tornou-se uma operação largamente utilizada nos processos de purificação de fluidos, tanto líquidos quanto gasosos (WEBER, 1992). Os principais adsorventes utilizados em poluição do ar são carvão ativado, alumina ativada, peneiras moleculares, sílica gel. No caso de controle de poluição do ar, a adsorção não é um processo de controle (tratamento) final. O gás poluente é simplesmente coletado pela superfície do sólido. Os adsorvedores são extremamente efetivos na remoção de poluentes gasosos. Mesmo à baixa concentrações, os mesmos podem ser projetados para eficiências próximas a 100% (ÁLVARES Jr., 2002; KHAN e GHOSHAL, 2000).

#### 2.5.2.2.4 Separação por membranas

A técnica de separação por membranas é uma técnica mais recente, tendo sido reportada só a partir da década de 60, quando era utilizada nos processos de dessalinização. As membranas utilizadas para o controle de vapores de petróleo e solventes devem mais ser seletivas para vapores de hidrocarbonetos do que para componentes do ar, tais como  $N_2$  e  $O_2$ . Devem também ser estáveis, tanto física quanto quimicamente. A eficiência de remoção de COV supera os 90% após pré-tratamento com outro processo (DEGREVE, EVERAERT e BAYENS, 2001). A maioria das membranas são caras e raramente disponíveis, o que acaba limitando seu uso. São muito suscetíveis a sujeira, crescimento de bactérias e danos em determinadas condições de operação. Apresentam geralmente um curto tempo de vida (poucos anos) (KHAN e GHOSHAL, 2000).

## 2.6 Legislação de COV/odores

### 2.6.1 A legislação de odores pelo mundo

Apesar da preocupação crescente com as várias fontes de poluição ambiental, a poluição por maus odores ainda é muito desconhecida mundialmente. No entanto, países como Estados Unidos, Holanda, Reino Unido, Alemanha, França e Dinamarca já elaboraram normas definindo metodologias que permitam quantificar objetivamente a emissão de odores, relacionando estas emissões com o nível de mal estar que causam às populações.

A comunidade europeia tem desenvolvido um projeto de lei para procedimentos olfatométricos que está sendo baseado no método padrão holandês. Os holandeses foram os pioneiros da olfatometria no campo ambiental.

Austrália e Nova Zelândia vêm também trabalhando juntamente no desenvolvimento de uma medida padrão de odor, a qual provavelmente adotará os procedimentos europeus com algumas modificações secundárias (STUETZ, 2001).

Na Alemanha, segundo Stuetz (2001), a legislação de proteção ambiental é comparativamente velha (surgiu após a 2ª Guerra Mundial) e algumas das regulamentações do tipo MES (Maximum Emission Standards) e do MIS (Maximum Impact Standards) não são precisas; as leis apenas sugerem como resolver o problema. Northrhine-Westphalia, o estado mais populoso e industrializado da Alemanha, desenvolveu e testou uma nova regulamentação para o modelo MIS, usando medidas para avaliar o desconforto e fazer inspeções a nível de campo. As normas sobre o odor no ar ambiente estabelecem uma concentração de impacto do odor de 1 UO/m<sup>3</sup> (1 unidade odorante por metro cúbico de ar), a concentração limite de impacto (STUETZ, 2001).

Na França, o último texto autorizado fazendo referência a odor é um decreto de 2 de fevereiro de 1998. Trata da classificação das instalações pelas autoridades, onde fixa valores limites de emissão e prescrição relativa a sua vigilância. Estabelece os valores limites de emissão do compostos orgânicos, classificando-os de acordo com sua toxicidade. Hoje em dia, na França, as medidas olfatométricas na fonte com vazão de odor baseiam-se nas normas NF X 43-101 e NF X- 104 (TEETAERT, 1999).

Na Suíça, impacto muito alto não é tolerado. Ele é considerado “muito alto” se uma porção relevante da população sente-se significativamente incomodada. Para determinar o desconforto é usado o método do questionário, que considera a reação do público numa escala

que varia de zero a dez. A reação é considerada o melhor termômetro para avaliar o desconforto.

Na Holanda, a política visa evitar a presença de odores desagradáveis tanto quanto possível. A avaliação é feita anualmente através de questionário e suplementada por telefone.

No Reino Unido, o órgão da Ação de Proteção do Meio Ambiente contempla o aspecto legal dos odores desagradáveis e, em geral, são estabelecidos os padrões de emissão com referência aos odores. Não está contemplada a concentração de impacto dos odores ou o percentual de tempo, apenas retrata de modo geral as situações relativas aos incômodos odorantes.

Na Bélgica, as propriedades que criam animais devem respeitar uma distância mínima entre as propriedades e as áreas residenciais. Há limites gerais para as emissões de compostos orgânicos e inorgânicos, o que nem sempre evita os maus odores. A metodologia de controle é descrita no alvará e aprovada pelo órgão ambiental. Em caso de reclamações, a empresa é obrigada a fazer um estudo para avaliar o impacto na vizinhança. Se o impacto é significativo, deverá ser elaborado um projeto técnico para resolver o problema juntamente com um planejamento que assegure o tempo de implementação do projeto (STUETZ, 2001).

### **2.6.2 A legislação de COV/odores no Brasil**

A Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981, da Política Nacional do Meio Ambiente, cria o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, e lhe confere competências para estabelecer padrões e métodos ambientais, dentre os quais os padrões de qualidade do ar. A resolução do CONAMA, nº 03, de 28.06.90, em conformidade com o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar - PRONAR, fixa os padrões nacionais de qualidade do ar (SILVA, 1997). Por esta normativa, fica estabelecido como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A Portaria nº 3.214, de 08 de junho de 1978, aprova as Normas Regulamentadoras (NR) do Capítulo V do Título II da Consolidação das Leis do Trabalho, relativo à Segurança e Medicina do Trabalho. A NR-15, Anexo nº 11, determina os “agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho”. Nesta

norma ficam determinados os limites de exposição para cada agente tendo por base 48 h semanais de trabalho (ATLAS, 1997).

Com relação a odores, especificamente, ainda não há legislação nacional específica. Cada estado brasileiro tem desenvolvido sua própria legislação para o controle da poluição ambiental, entretanto, os limites federais devem ser respeitados.

O Estado de São Paulo, através do Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, no capítulo II, seção I, artigo 29, estabelece como padrão de qualidade do ar para oxidantes fotoquímicos a concentração de  $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (ou valor inferior como concentração da máxima média de 1 hora), não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano. Pela seção II, artigo 33 do mesmo capítulo, fica proibida a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera, em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. A critério da CETESB, a constatação deste tipo de emissão deve ser efetuada por técnicos da CETESB e obedecer aos seguintes Limites de Percepção de Odor (LPO) (Tabela 13):

TABELA 13 – Limites de percepção de odor dos compostos em ppm

<b>Composto</b>	<b>Concentração</b>
Acetaldeído	0,21
Acetona	100,00
Ácido Acético	1,00
Ácido Butírico	0,001
Acrilato de Etila	0,00047
Acroleína	0,21
Acrilonitrila	21,40
Amônia	46,8
Anilina	1,00
Benzeno	4,68
Bromo	0,047
Cloreto de Alila	0,47
Cloreto de Benzila	0,047
Cloreto de Metila	10,00
Cloreto de Metileno	214,00
Cloro	0,314
Dicloreto de Enxofre	0,001
Dimetil Amina	0,047
Dimetilsulfeto	0,001
Dissulfeto de Carbono	0,21
Estireno	0,01
Etanol (sintético)	10,00
Eter Difenílico	0,10
Etil mercaptana	0,001
Fenol	0,047



TABELA 13 – Limites de percepção de odor dos compostos em ppm (continuação)

<b>Composto</b>	<b>Concentração</b>
Formadeído	1,00
Fosfina	0,021
Metanol	100,00
Metil Etil Cetona	10,00
Metil mercaptana	0,0021
Monoclorebenzeno	0,21
Nitrobenzeno	0,0047
Paracresol	0,001
Para-xileno	0,47
Piridina	0,021
Sulfeto de hidrogênio	0,00047
Tolueno Diisocianato	2,14
Tolueno (do coque)	4,68
Tolueno (do petróleo)	2,14
Tricloroacetaldeído	0,047
Tricloroetileno	21,4

Fonte: CETESB (2003)

No Estado de Santa Catarina, o Decreto n<sup>o</sup> 14.250, de 05 de junho de 1981, regulamenta dispositivos da Lei 5.793, de 15/10/80, referente à proteção e à melhoria da qualidade ambiental, proibindo a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora e apresenta uma tabela com 55 substâncias (similar à Tabela 13) e seus respectivos limites de percepção olfativa (LPO). Nos casos para os quais não foram estabelecidos padrões de emissão, deverão ser adotados sistemas de controle de poluição do ar baseados na melhor tecnologia prática disponível (CARMO Jr, 2004).

O Estado de Goiás, o regulamento da lei n<sup>o</sup> 8544, de 17 de outubro de 1978, que dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente, no capítulo II da seção III, proíbe a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Também apresenta uma tabela com 55 substâncias e seus respectivos limites de percepção olfativa (LPO) (CARMO Jr, 2004).

Estado do Paraná apresenta a Resolução n<sup>o</sup> 041/02 – SEMA do Capítulo I, Artigo 11, onde as atividades geradoras de substâncias odoríferas, com uma taxa de emissão acima de 5.000.000 UO.h<sup>-1</sup> (unidades de odor por hora), deverão promover a instalação de equipamento previamente analisado pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), visando a captação e remoção do odor. O tipo de equipamento de remoção de odor a ser instalado dependerá das

condições locais de dispersão, da proximidade de áreas habitadas e da quantidade de substâncias odoríferas emitidas, a qual deverá ser quantificada por olfatometria e expressa em Unidades de Odor lançadas na atmosfera por hora. A eficiência do equipamento de remoção de odor, determinada por olfatometria (Norma VDI 3881: Olfactometry, Odour Threshold Determination, Part 1- 4), deve ser no mínimo de 85% (CARMO Jr, 2004).

### **3 MATERAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Caracterização da área de estudo: estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da RPBC**

Uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de grande porte, como é o caso da presente na RPBC, recebe efluentes líquidos dos mais diferentes processos industriais, implicando diretamente nas mais diversas composições de seus dejetos. Todo este despejo industrial deve passar por estas estações de tratamento antes que eles sejam finalmente lançados no corpo receptor, neste caso, o Rio Cubatão. Antes de atingir as lagoas do processo de tratamento, o efluente passa por tratamentos físicos preliminares, como é o caso das unidades de separação água/óleo (SAO). Na SAO, por flotação, ocorre a separação parcial entre duas fases líquidas (água e efluente orgânico) e a sedimentação de partículas sólidas. Embora o produto químico resultante desta separação seja reconduzido a um tanque de armazenamento onde será reutilizado, a SAO gera dois tipos de resíduos: um sólido (borra de fundo da SAO) e outro líquido (efluente orgânico altamente concentrado). O efluente líquido aí gerado acaba sendo uma das principais fontes de odores na estação. Outras fontes significativas de odores na estação de despejo são as caixas de passagem e os canais de distribuição, devido ao turbilhonamento gerado pelas correntes efluentes (MENDONÇA, 2003).

As Figuras 2, 3 e 4 mostram, respectivamente, o esquema geral da estação da RPBC para tratamento dos dejetos industriais (ETDI), o arranjo das lagoas de tratamento e a vista aérea da ETDI (com destaque para os pontos abordados neste trabalho).

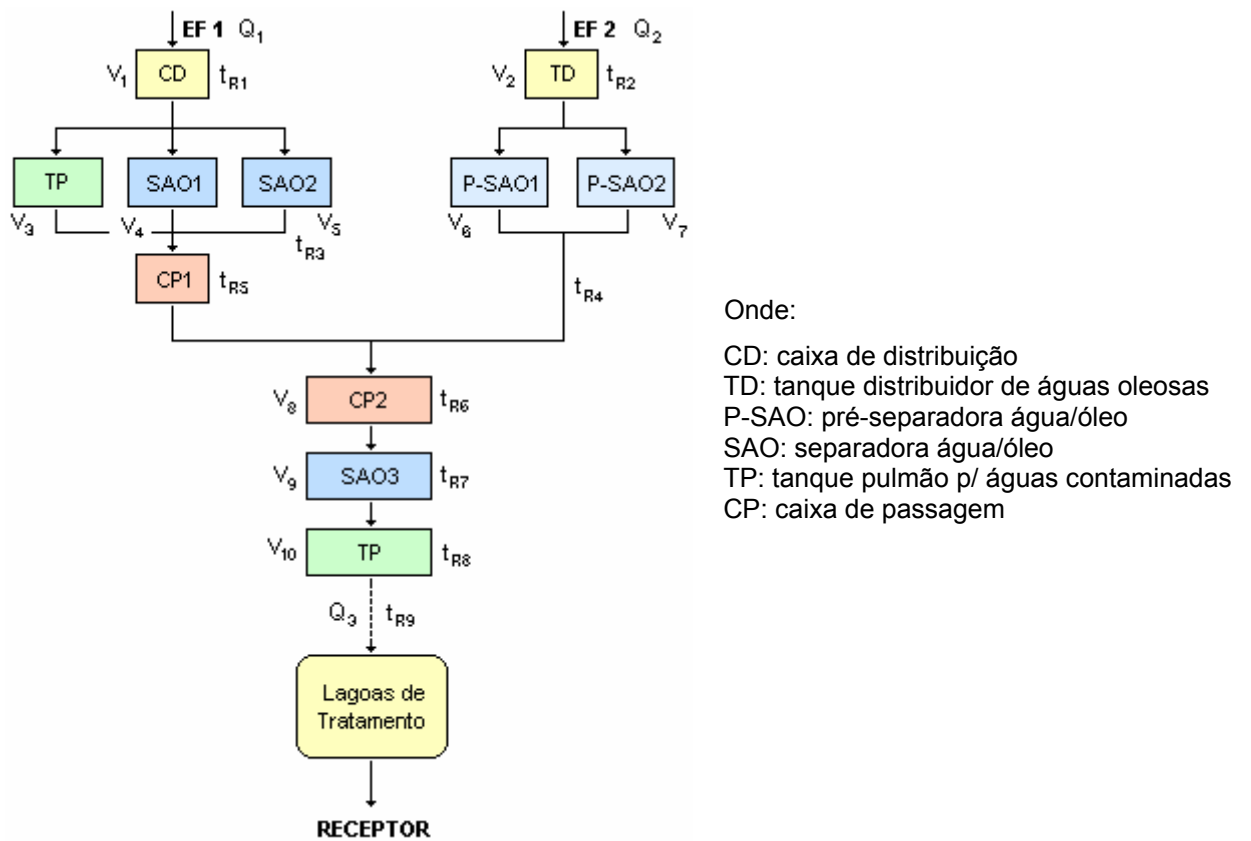


Figura 2 – Esquema geral da ETDI da RPBC. Fonte: PETROBRÁS (2002)

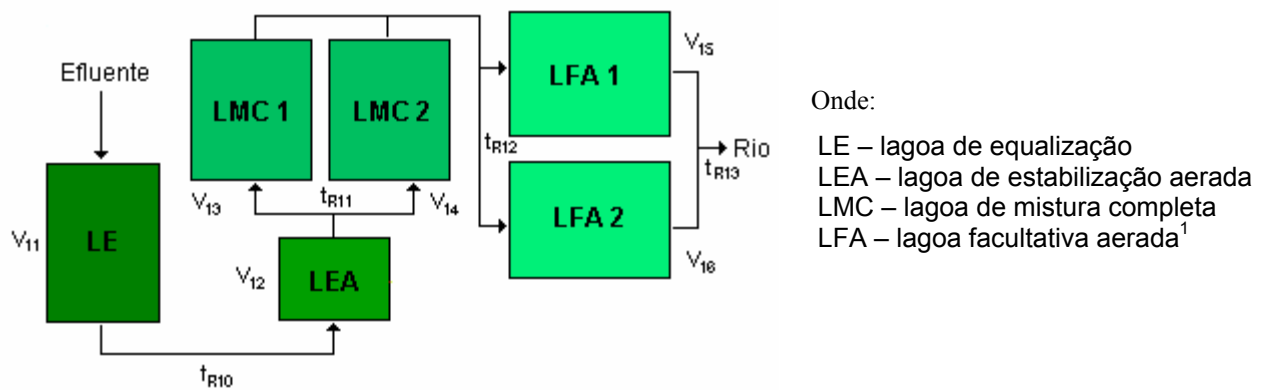


Figura 3 – Esquema das lagoas de tratamento da RPBC. Fonte: PETROBRÁS (2002)

<sup>1</sup> A LFA 2 está atualmente fora de operação.



Figura 4 – Vista aérea da estação de despejos industriais da RPBC.

A Tabela 14 mostra os valores nominais dos parâmetros apresentados nas Figuras 2 e 3.

TABELA 14 – Parâmetros referentes à ETDI da RPBC (incluindo lagoas)

Vazão (m <sup>3</sup> /h)	Tempo de residência (min)	Volume do tanque (m <sup>3</sup> )
Q <sub>1</sub> = 450	t <sub>R1</sub> = 3	V <sub>1</sub> = 20
Q <sub>2</sub> = 450	t <sub>R2</sub> = 9	V <sub>2</sub> = 70
Q <sub>3</sub> = 900	t <sub>R3</sub> = 163	V <sub>3</sub> = 600
	t <sub>R4</sub> = 221	V <sub>4</sub> = 610
	t <sub>R5</sub> = 2,67	V <sub>5</sub> = 610
	t <sub>R6</sub> = 13	V <sub>6</sub> = 830
	t <sub>R7</sub> = 100	V <sub>7</sub> = 830
	t <sub>R8</sub> = 11,67	V <sub>8</sub> = 200
	t <sub>R9</sub> = 12	V <sub>9</sub> = 1500
	t <sub>R10</sub> = 1133	V <sub>10</sub> = ã dispon.
	t <sub>R11</sub> = 733	V <sub>11</sub> = 17000
	t <sub>R12</sub> = 2133,3	V <sub>12</sub> = 11000
	t <sub>R13</sub> = 2400	V <sub>13</sub> = 16000
		V <sub>14</sub> = 16000
		V <sub>15</sub> = 36000
		V <sub>16</sub> = 36000

Fonte: PETROBRÁS (2002)

A Refinaria Presidente Bernardes possui ao todo 5 lagoas em operação [uma das lagoas facultativas aeradas (LFA2) está fora de operação] arranjadas tanto em série quanto em

paralelo, para o tratamento de seus efluentes (Figura 3). Um arranjo em série, como é o caso da LE (lagoa de equalização) com a LEA (lagoa de estabilização aerada), possui maior eficiência do que uma única lagoa, para o mesmo tempo de detenção. Assim, para uma mesma qualidade do efluente, pode-se ter uma menor área ocupada com um sistema de lagoas em série. Já um arranjo em paralelo (como as lagoas de mistura completa LMC1 e LMC2) tem a mesma eficiência que uma única lagoa. No entanto, o sistema possui uma maior flexibilidade e garantia, no caso de ter de interromper o fluxo para uma lagoa devido a algum problema ou eventual manutenção.

Em síntese, o trânsito de efluente por estas lagoas consta do seguinte: o efluente hídrico (água oleosa da corrente EF2 e água contaminada da EF1, pela Figura 5) após tratamento primário no SAO (separador água/óleo tipo API, seguido de flotação a ar dissolvido) segue para a primeira lagoa (de equalização) com o propósito de reduzir as variações do sistema no que se refere à temperatura, concentração do efluente, vazão, etc. (homogeneização do efluente) (STEPHENSON, 1998). Daí, segue para a lagoa de estabilização aerada (LEA) dotada de aeradores (agitação mecânica de superfície) para a disponibilização de oxigênio para a massa líquida e homogeneização do efluente. O efluente que sai da LEA segue por gravidade para as duas lagoas de mistura completa (LMC1 e LMC2) dotadas de aeradores que fornecem o oxigênio necessário às reações de biodegradação e manutenção dos sólidos presentes em suspensão. Após passagem pelas LMC, o fluxo segue para a lagoa facultativa aerada (LFA1). A principal finalidade desta lagoa é a de decantar a biomassa oriunda do processo biológico, bem como remover eventuais contaminantes presentes nos efluentes (polimento). O primeiro terço da lagoa é dotado de aeradores de superfície. Por fim, da LFA, o efluente segue para o corpo receptor (Rio Cubatão – classe 3, conforme enquadramento legal da CETESB). As Tabelas 15 e 16 apresentam, respectivamente, algumas características do afluente da estação e as características físicas das lagoas.

TABELA 15 – Características do afluente (entrada da lagoa)

Dados	Unidade	LEA típico	LMC típico
Amônia - entrada	mg/L	15	10
Amônia – saída	mg/L	10	<0,1
Vazão	m <sup>3</sup> /h	1000	500 (cada)
Oxigênio dissolvido (desejado)	mg/L	1,5	5
Temperatura (crítica)	°C	23 (35)	23 (30)
Pressão	mmHg	760	760
Remoção de carga orgânica	%	37,8	50,4
Remoção de amônia	%	30,6	36,7

Fonte: PETROBRÁS (2002)

TABELA 16 – Características físicas das lagoas da RPBC

	LE	LEA	LMC1	LMC2	LFA1
Volume útil (m <sup>3</sup> )	16985	11313	17046	17046	36410
Comprimento (m)	116	63,0	90,0	90,0	144,0
Largura (m)	44,5	54,0	58,0	58,0	79,5
Área do fundo (m <sup>2</sup> )	5162	3402	5220	5220	11448

Fonte: PETROBRÁS (2002)

Este trabalho focaliza basicamente a estação de tratamento de despejos industriais da RPBC (com ênfase nas lagoas de tratamento) tendo em vista estudos preliminares que apontaram estas unidades como as maiores responsáveis pela emissão de odores (QUEIROZ e LISBOA, 2002).

## 3.2 Procedimento experimental

### 3.2.1 Verificação da potencialidade odorante a partir de efluentes residuais líquidos

A primeira etapa do estudo consistiu na determinação do potencial odorante de cada lagoa do sistema de tratamento de despejos industriais da RPBC, tanto de compostos sulfurados e nitrogenados (por absorção química) quanto de compostos orgânicos voláteis (COV, por adsorção). A estação de despejos industriais da RPBC é um local fortemente marcado pelo mau cheiro proveniente do processo de tratamento. Devido o número de lagoas (5) e sua elevada área superficial, ficaria muito difícil estender um estudo de amostragem e análise a todas elas, embora a metodologia verificada para uma possa ser validada para as outras. Logo, foi preciso determinar analiticamente a lagoa “mais potencialmente odorante” a partir de amostras destas lagoas. A coleta das amostras (bem como a conservação das

mesmas) seguiu os padrões estabelecidos pela APHA (1998). As amostras dos efluentes de cada lagoa foram coletadas em garrafas de vidro de modo a não haver “headspace” acima do nível do líquido. Segundo Schiffman (2001), “estas amostras devem ser refrigeradas, de modo a impedir o aquecimento do líquido e conseqüentemente algum escape dos seus gases antes da análise propriamente dita”.

Assim, a lagoa identificada como mais odorante a partir da sua respectiva amostra foi objeto principal do estudo. É importante observar que este teste refere-se à potencialidade odorante do efluente, ou seja, apenas uma comparação relativa entre os efluentes em relação à sua potencialidade para emitirem odores (obviamente sob as mesmas condições). A lagoa aí identificada pode não ser necessariamente a maior responsável pelos incômodos olfativos, mas certamente é a mais passível de emissão de compostos odorantes (uma vez que fatores como temperatura do efluente, turbilhonamento, etc. podem determinar em maior ou menor grau o particionamento de gases para o ar).

A fim de verificar a maior ou menor suscetibilidade de cada lagoa para emissão de odores, foi aplicado neste trabalho o estudo de Koe e Tan (1990 apud BELLI F<sup>o</sup>, 1995) voltado à análise da potencialidade de produção de odor a partir de águas residuais. Eles definiram o *potencial odorante* como a quantidade de substâncias odorantes que podem ser volatilizadas por metro cúbico da solução por unidade de tempo. Este método pode ser aplicado quando não é possível fazer medidas diretamente a partir do meio. Mesmo assim, pode-se ter uma boa idéia da situação real. O método baseia-se na extração dos compostos odorantes por desgaseificação forçada (borbulhamento) tendo como resultado a transferência de massa (partição) da substância da fase líquida à gasosa. A concentração odorante é função do tempo e segue um modelo de primeira ordem, conforme a Equação (16):

$$\frac{dC}{dt} = -k.C \quad (16)$$

onde: C: concentração do composto (neste caso odorante)

k: constante de volatilização

A integração da Equação (16) dá a concentração em função do tempo:

$$C = C_0 \cdot \exp(-k.t) \quad (17)$$

onde  $C_0$  é a concentração odorante inicial. Esta equação indica que o odor diminui exponencialmente em função do tempo.



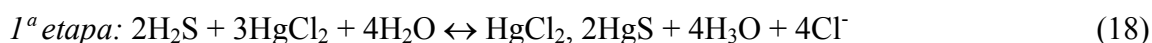
A pré-concentração dos compostos (por absorção e adsorção) faz-se necessária pela baixa concentração destes compostos na atmosfera avaliada (“headspace” do vidro borbulhador) mesmo no caso de extração forçada por borbulhamento do efluente.

### 3.2.1.1 Análise físico-química por absorção para verificação de sulfurados e nitrogenados nas lagoas

Para determinação dos compostos gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ), foi utilizada a técnica de absorção destes gases (borbulhamento), proposta por Maris e Laplanche (1995) em soluções aquosas de  $\text{HgCl}_2$  (por apresentar boa reatividade com compostos de enxofre) e  $\text{HCl}$  0,1N, respectivamente. A quantificação do  $\text{H}_2\text{S}$  é obtida através da determinação da massa do precipitado formado, enquanto que o  $\text{NH}_3$  é analisado com destilação expresso em equivalentes de  $\text{NH}_4^+$ . As soluções de  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{S}$  foram preparadas da seguinte forma:

- solução de  $\text{HCl}$  - 0,1 N: diluiu-se 8,5 mL de ácido clorídrico (a 37%, da marca Nuclear) em 1 L de água destilada.

- solução de  $\text{HgCl}_2$  (cloreto de mercúrio): pesou-se 4 g de  $\text{HgCl}_2$  (utilizado reagente da marca Vetec Química Fina Ltda.) e diluiu-se em 1 L de água destilada. Para uma boa diluição foi necessário aquecer a solução e agitá-la no agitador magnético. Após resfriamento da solução foi adicionado 1 mL de  $\text{HCl}$  - 37% (ácido clorídrico concentrado a 37%). Mediu-se então o pH que deveria ser menor ou igual a 2. Substâncias como amônia e dióxido de carbono podem reagir com a solução de cloreto de mercúrio formando precipitados, o que poderia provocar erros nos resultados. Essas interferências são quase que totalmente eliminadas em meio ácido. Por isso utiliza-se a solução de  $\text{HgCl}_2$  com pH próximo a 2. O mecanismo das reações [Equações (18) e (19)] que ocorrem para a formação do precipitado é o seguinte (CENPES, 2001):



A Figura 5 apresenta o trem de amostragem para a coleta de gás sulfídrico e amônia.

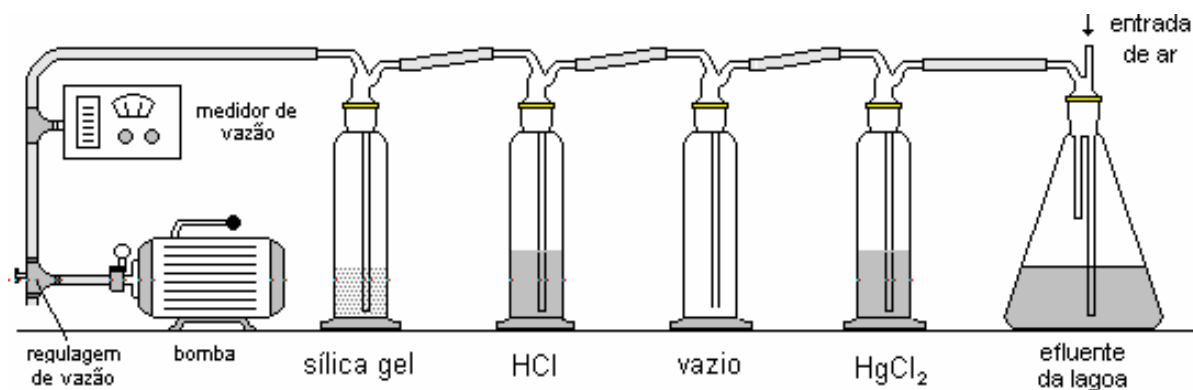


Figura 5 – Esquema da amostragem para a coleta de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e amônia ( $NH_3$ ) (instalação para o teste de potencialidade odorante).

Foi instalada uma bomba à jusante do sistema, de modo permitir a sucção dos gases e sua passagem através do mesmo. O frasco vazio entre as soluções evita a contaminação das mesmas em caso de refluxo e o frasco com sílica gel serve para proteger a bomba, em caso de refluxo e também para retenção da umidade. A vazão do sistema foi determinada através do calibrador eletrônico DC-Lite da marca Drycal, com sensor foto-óptico primário de modo a proporcionar exatidão nas leituras de vazão.

A bomba (da marca Fisatom) utilizada na sucção do ar através do sistema tem a seguinte especificação:

- Tipo: à vácuo e compressor, centrífuga de paleta, monofásica;
- Potência útil: 300 W;
- Vazão de ar livre: 37 L/min .

A leitura da vazão de amostragem foi feita várias vezes ao longo do tempo total de amostragem: no início (até acertar a vazão desejada), na metade do tempo pré-estabelecido para a amostragem, e no fim (estas duas últimas medidas afim de verificar a constância na vazão proporcionada pela bomba). Os parâmetros de amostragem foram os seguintes:

- vazão da corrente de ar pelo sistema: 80 L/h;
- tempo de borbulhamento: 1 h;
- volume de efluente borbulhado: 500 mL;
- volume dos reagentes (absorventes): 150 mL

Foram realizadas 5 corridas sob estas condições (uma para cada amostra das lagoas).

O procedimento de análise do  $H_2S$  pode ser dividido em 4 etapas: coleta, filtração, secagem e pesagem do precipitado. As membranas utilizadas na filtração dos sulfetos foram inicialmente secas na estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Após a filtragem do precipitado, voltaram para a estufa onde permaneceram a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min. Uma vez determinada a

massa do precipitado, foi utilizada a Equação (10) para o cálculo da concentração do gás sulfídrico. A quantificação da amônia ( $\text{NH}_3$ ) foi realizada com destilação expressa em equivalentes de  $\text{NH}_4^+$  (seguido de titulação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Para uma vazão de amostragem de 200L/h, o método permite detectar concentrações da ordem de  $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (MARIS e LAPLANCHE, 1995).

### 3.2.1.2 Análise físico-química por adsorção para avaliação da emissão de COV das lagoas

#### 3.2.1.2.1 Aspectos gerais de amostragem/análise

*a. Cartuchos de amostragem – características e procedimentos:* Os cartuchos contendo o suporte adsorvente para a amostragem são específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica automática (DTA) acoplados a um cromatógrafo gasoso. A Figura 6 mostra os detalhes construtivos dos cartuchos de aço inoxidável (fornecidos pela Supelco) e de vidro (da Perkin Elmer) utilizados, já preenchidos com o adsorvente. Os cartuchos são identificados por um código de identificação mostrado na sua superfície externa. Nos cartuchos de aço, a identificação é gravada e, nos cartuchos de vidro, ela é pintada com tinta resistente à temperatura.

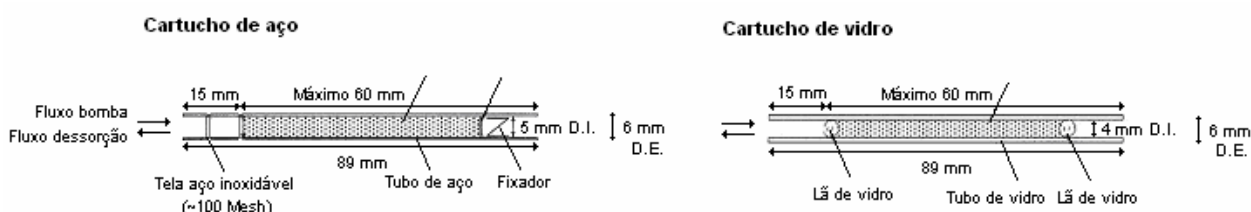


Figura 6 - Detalhes dos cartuchos de aço inoxidável e de vidro. Fonte: PERKIN ELMER (2000)

Os procedimentos para o preenchimento dos cartuchos de aço inoxidável e de vidro com material adsorvente são realizados com os seguintes cuidados:

- um espaço interno de 1,5 cm a partir de cada uma das extremidades dos cartuchos deve estar vazio (ou seja, não deve conter adsorvente, lã de vidro ou tela), visto que estes espaços não são aquecidos diretamente pelo forno no momento da dessorção para análise;

- materiais adsorventes com partículas muito finas, tais como 80-100 mesh ou menores, não são convenientes. As partículas podem passar através da tela (no caso do cartucho de aço) e atingir as linhas de gás do sistema. Nos cartuchos de aço, o adsorvente

normalmente é preso entre duas telas de 100 mesh de aço inoxidável, sendo que um fixador é instalado na extremidade do cartucho que não possui ranhuras; já nos cartuchos de vidro é usada lã de vidro.

- o material adsorvente não deve ser comprimido dentro dos cartuchos para não permitir o empacotamento excessivo do leito (além de aumentar a resistência à passagem do gás pelo interior do cartucho, podendo causar a fragmentação do adsorvente);

- para amostragem com bombeamento de ar, é importante pesar a mesma quantidade de material em todos os cartuchos;

Depois de preenchidos com adsorvente (e obviamente após cada amostragem) os cartuchos devem ser condicionados. O condicionamento de um cartucho serve para eliminar os interferentes que possam dificultar o processo de análise ou ainda eliminar resquícios da amostragem anterior. Durante o condicionamento, ocorrem as seguintes etapas: selagem do cartucho em uma corrente de gás de arraste inerte, teste de vazamento, purga com ar na temperatura ambiente e aquecimento a uma temperatura maior do que a temperatura usada no processo de análise. Os cartuchos empacotados com adsorventes poliméricos (Cromosorb, Poropak e Tenax) devem ser reempacotados a cada 100 ciclos térmicos. Os cartuchos empacotados com adsorventes carbonáceos como Spherocarb, Carbotrap, Carbopack, Carbosieve SIII e Carboxen devem ser reempacotados a cada 200 ciclos térmicos.

*b. Adsorventes utilizados:* No presente trabalho, para a amostragem dos COV, foram utilizados dois tipos de adsorventes: polímeros porosos (Tenax TA<sup>®</sup>) e carvão ativado (Carbotrap). O Tenax TA<sup>®</sup> é uma resina polimérica porosa (2,6-óxido-difenileno). Foi especificamente projetada para os componentes menos voláteis da amostra gasosa e tem uma baixa afinidade com a água. Tal como muitos adsorventes, o Tenax deve ser termicamente condicionado com um gás de elevada pureza a temperaturas elevadas para a remoção de componentes residuais (STUETZ, 2001). O Tenax (70-80 Mesh) fornecido pela Perkin Elmer possui uma área superficial específica de 35 m<sup>2</sup>/g, suporta uma temperatura máxima de 350 °C. É adequado para a amostragem de moléculas orgânicas e hidrocarbonetos cadeia molecular de maior porte (como os terpenóides). Pode ser utilizado para amostrar aromáticos e componentes apolares (p.e.>100 °C) tais como hidrocarbonetos alifáticos na faixa de n-C<sub>7</sub> a nC<sub>-30</sub> bem como compostos polares menos voláteis (p.e.>150 °C) (PERKIN ELMER, 2000). O Carbotrap (ou Carbopack) tem um range de adsorção de hidrocarbonetos de cadeia na ordem de C<sub>2</sub>. É mais hidrofóbico que a maioria dos adsorventes e minimiza os efeitos de mistura de COV da amostra adsorvida (STUETZ, 2001). O Carbotrap<sup>™</sup> (20-40 Mesh)

fornecido pela Supelco possui uma área superficial específica de 100 m<sup>2</sup>/g e suporta uma temperatura máxima de 400 °C. Pode ser usado para amostrar uma ampla faixa de COV incluindo cetonas, álcoois e aldeídos (p.e.>75 °C) e todos os compostos polares dentro da faixa de volatilidade especificada (n-C<sub>4</sub> a n-C<sub>14</sub>) (PERKIN ELMER, 2000).

c. *Amostragem*: Para a amostragem dos compostos orgânicos foi utilizado o método da amostragem ativa (ou ainda adsorção dinâmica) que consiste na passagem dos compostos através dos cartuchos adsorventes mediante bombeamento do ar. A metodologia aqui aplicada teve como princípio o método de amostragem de COV proposto pela USEPA (1997), no Método TO-17. A Tabela 17 apresenta a relação de todos os cartuchos e adsorventes utilizados neste trabalho.

TABELA 17 – Especificação dos cartuchos utilizados nas amostragens

<b>Cartucho (nº identificação)</b>	<b>Material do cartucho</b>	<b>Natureza do adsorvente</b>	<b>Massa de adsorvente (mg)</b>
X 18768	Quartzo	Carbotrap	270
X 18769	Quartzo	Carbotrap	270
X 18770	Quartzo	Carbotrap	270
B 11701	Aço inoxidável	Carbotrap	400
B 12808	Aço inoxidável	Carbotrap	400
B 12197	Aço inoxidável	Carbotrap	400
B12417	Aço inoxidável	Carbotrap	400
B 11617	Aço inoxidável	Carbotrap	400
B 11619	Aço inoxidável	Carbotrap	400
B 14962	Aço inoxidável	Carbotrap	400
B12187	Aço inoxidável	Carbotrap	400
B 11879	Aço inoxidável	Carbotrap	400
A 77728	Aço inoxidável	Carbotrap	400
A 78213	Aço inoxidável	Carbotrap	400
X 18761	Quartzo	Tenax	190
X 18763	Quartzo	Tenax	190
X 18765	Quartzo	Tenax	190
X 18767	Quartzo	Tenax	190

A diferença de massa (270 e 400 mg) dá-se pela diferença de capacidade entre os cartuchos (o de aço possui um diâmetro interno bem maior que o de vidro). Assim, apesar de possuir uma granulometria maior, a massa de Carbotrap pôde ser superior a de Tenax no cartucho de aço.

Uma vez condicionados, os cartuchos estão prontos para a amostragem. Em todas as amostragens, os cartuchos foram dispostos em série [caso de *cartuchos secundários*,

conforme a USEPA (1997)]; o segundo cartucho da série tem por finalidade reter os compostos que eventualmente não foram retidos no primeiro.

*d. Equipamentos e métodos de análise utilizados:*

a) Descrição dos equipamentos: A combinação dessorção térmica (DT), cromatografia gasosa (CG) e detecção por espectrometria de massas (EM) tem sido o método instrumental mais indicado nas análises de COV em se tratando de aplicações para o controle da poluição atmosférica. Segundo o Método TO-17 da USEPA (1997) (que normaliza as técnicas para a amostragem e análise dos COV), “os métodos físico-químicos para análise dos compostos odorantes permitem a identificação da impressão digital do composto, ou seja, identificar os produtos químicos da mistura gasosa. Na quantificação e qualificação dos compostos, a técnica analítica mais apropriada é a cromatografia gasosa, podendo estar acoplada a uma unidade de dessorção térmica e outra de espectrometria de massa.”. Neste trabalho, foi utilizado um equipamento de dessorção térmica automática da marca Perkin Elmer, modelo TurboMatrix (mostrado no módulo direito do equipamento da Figura 8) com o objetivo de dessorver os compostos retidos no cartucho devido à amostragem. Uma vez dessorvidos dos cartuchos, os compostos são armazenados num *trap* frio (*cold trap temperature*). Dois pontos de divisão (*split*) são fornecidos no DTA: um antes e outro após o *cold trap*. Usando qualquer um deles, apenas um, ou ambos simultaneamente, é possível fixar as razões de divisão variando de zero a 100.000:1, habilitando o DTA a manipular as concentrações de amostra que alcançam níveis que variam de parte por trilhão (ppt) até alta porcentagem. O *inlet split* localizado antes do *cold trap* facilita as análises de dessorção termal de amostras com alto conteúdo de umidade, reduzindo a quantidade de água que entra no *cold trap*. O *outlet split* permite reduzir a quantidade de amostra que alcança a coluna cromatográfica. Também ajuda a melhorar as formas dos picos em muitas aplicações. Do *trap*, os compostos são enviados à coluna cromatográfica onde serão separados.

A Figura 7 mostra o caminho dos compostos adsorvidos desde o cartucho até a coluna (mostra ainda a localização dos *splits*).

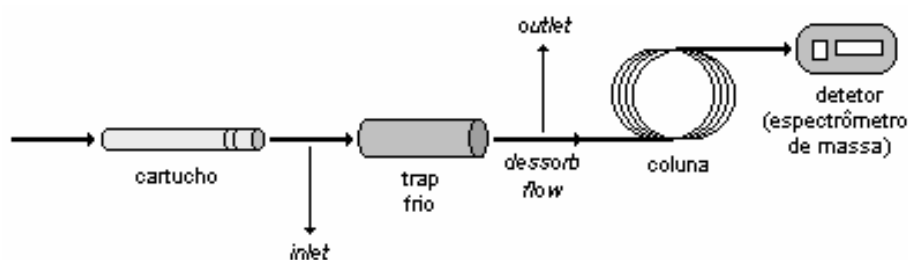


Figura 7 – Caminho dos compostos do cartucho à coluna. Fonte: Perkin Elmer (2000)

A cromatografia gasosa tem por finalidade separar os compostos para posterior identificação. Consta, para tanto, de uma coluna cromatográfica, que no caso das análises feitas neste trabalho teve a seguinte especificação: capilar apolar com filme líquido PE 5MS (5% fenil-metilpolisiloxano), com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme. O cromatógrafo utilizado neste trabalho também é da Perkin Elmer, modelo Autosystem XL (Figura 8).

Uma vez separados, os compostos são ionizados por impacto de elétrons. O espectro de massas é um gráfico em dois eixos que relaciona a massa do íon gerado ( $m$ , ou  $m/z$ , onde  $z$  é a carga positiva do íon) à sua abundância. Durante o processo de ionização e etapas de fragmentações na origem do íon (onde ocorre a reação da molécula com os íons) diferentes números de íons ( $M^+$ ,  $A^+$ ,  $B^+$ , etc.) são produzidos e medidos pelo espectrômetro de massas (detetor, neste caso o Perkin Elmer modelo Turbo Mass, mostrado no módulo esquerdo do equipamento da Figura 8). Os números de íons individuais são referidos como abundância dos íons. Assim, o espectro de massas registra a massa (ou  $m/z$ ) no eixo  $x$  e sua abundância correspondente no eixo  $y$  como uma série de picos. O pico correspondente ao íon de maior abundância é chamado de pico base que pode corresponder ao íon molecular ou qualquer um dos fragmentos iônicos. O espectro de massas é característico para diferentes substâncias e pode ser usado como uma impressão digital para identificar a substância por comparação com um espectro já conhecido (disponível no banco de dados, neste caso o Nist 98 Mass Spectral - Versão 2.1 associado ao software Turbo Mass, versão 4.1.1) fornecendo assim o nome do provável composto.

b) Métodos de análise: os parâmetros de análise do dessorvedor, do cromatógrafo e do espectrômetro são dependentes entre si e devem ser “amarrados” de modo a evitar incompatibilidade durante uma análise:

- Dessorção térmica automática (DTA): tanto o condicionamento dos cartuchos (limpeza dos cartuchos para a amostragem) quanto a dessorção dos compostos retidos no adsorvente durante uma amostragem são realizados no DTA (ou ATD, no caso de abreviação em inglês).

O condicionamento dos cartuchos teve os seguintes parâmetros:

- tempo de dessorção: 10 min
- temperatura de dessorção (no tubo): 350 °C
- fluxo de dessorção = 100 mL/min.

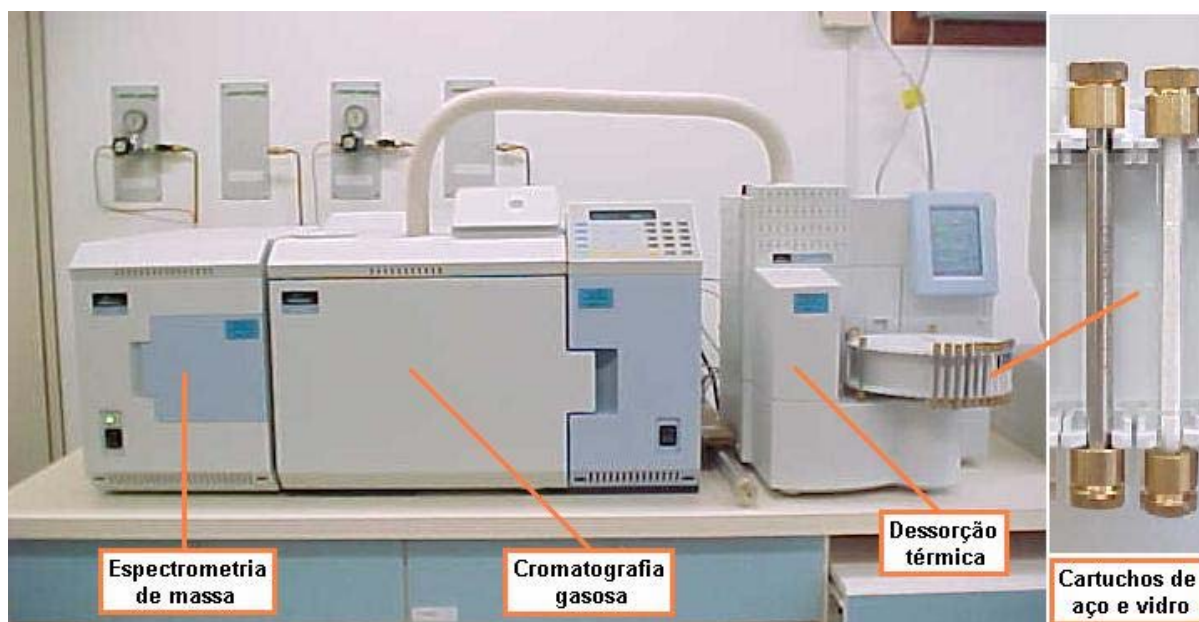


Figura 8 – Equipamento de análise: dessorção térmica automática, cromatografia gasosa e espectrometria de massa (no detalhe à direita, a ampliação dos cartuchos no carrossel do DTA).

A programação do DTA (Tabela 18) deve estar em concordância com os métodos do cromatógrafo e do detetor no que diz respeito a tempos, temperaturas, etc.



TABELA 18 – Parâmetros do método criado para o DTA

Temperatura (°C)		Tempo (min)		Pneumática (mL/min)	
Válvula	200	Dessorção	20	Dessorb	50
Tubo	250	Trap hold	5	Inlet split	50 <sup>2</sup>
Trap High	250	Purga	1	Outlet split	10
Trap Low	-30	Ciclo	42	Fluxo coluna	1,33
Linha de transferência	260			Coluna	16 psi
<b>Modo de operação do DTA:</b>		2-stg Desorb			
<i>Velocidade de aquecimento:</i>		40 °C/min			

Por conveniências já descritas, a utilização de *double split (split in e split out)* limita a quantidade de compostos que atingem a coluna cromatográfica. Este percentual evidentemente varia, de acordo com as vazões *dessorb, split in e out* utilizadas, e pode ser calculado conforme a Equação (20) (PERKIN ELMER, 2000):

$$\% \text{ compostos} = \frac{\text{Fluxo da coluna} \times \text{fluxo de dessorção} \times 100}{(\text{split out} + \text{fluxo coluna}) \times (\text{fluxo de dessorção} + \text{split in})} \quad (20)$$

Aplicando a Equação (20) a este caso, tem-se:

$$\% \text{ compostos} = \frac{1,0 \text{ mL/min} \times 50 \text{ mL/min} \times 100}{(10 \text{ mL/min} + 1,0 \text{ mL/min}) \times (50 \text{ mL/min} + 50 \text{ mL/min})} = 4,55$$

Assim, dos compostos dessorvidos do cartucho, apenas 4,55% atingem a coluna cromatográfica. Obviamente, este fato deve ser levado em conta no processo de quantificação dos compostos.

- Cromatografia gasosa (CG): O cromatógrafo tem como propósito separar individualmente os compostos dessorvidos no DTA por meio de uma coluna cromatográfica. Neste trabalho, o forno do cromatógrafo teve a seguinte programação: temperatura inicial de 33 °C sendo imediatamente aquecido a uma taxa de 2,0 °C/min até 50 °C, (mantendo-se por 3 minutos); a 8,0 °C/min, a temperatura chegou em 210 °C, completando a rampa de aquecimento (tempo total=31,50 min).

<sup>2</sup> Utilizar um valor de *split in* elevado é bastante conveniente em se tratando de amostras úmidas (como é o caso), pois evita que a água atinja o *cold trap* e, posteriormente, a coluna cromatográfica.

- Espectrometria de massas (EM): Os parâmetros utilizados na detecção dos compostos foram: Mass range (m/z) = 30-300 (*full scan*, ou seja, varredura completa dos compostos); tempo de aquisição = 35 minutos.

Em geral, a faixa do limite de detecção varia de sub-ppt para espécies halogenadas tais como CCl<sub>4</sub> e os freons, usando um detector de captura de elétrons (DCE) e sub-ppb para hidrocarbonetos voláteis em 1 litro de ar amostrado usando CG/EM operado no modo *full Scan*. Os limites de detecção são amplamente dependentes da correta remoção da água para a análise de CG.

### 3.2.1.2.2 Verificação dos parâmetros mais adequados à amostragem de COV

A segunda etapa da avaliação odorante consistiu da análise (quali e quantitativa) dos compostos orgânicos particionados do efluente para o ar também por borbulhamento (Figura 9). O primeiro passo foi determinar os parâmetros de amostragem mais apropriados às condições do experimento. Para tanto, foram considerados inicialmente 4 parâmetros no processo de coleta:

- número de cartuchos na associação (1 ou 2): uma vez que a quantidade de soluto desprendido devido o borbulhamento era desconhecida, assim o comprimento do leito adsorvente necessário à retenção completa deste soluto deveria ser avaliado;

- natureza do suporte adsorvente: foi avaliado ainda qual dos suportes disponíveis (se Tenax ou Carbotrap) seria o mais indicado à retenção dos COV (não foi verificada relação entre as massas de adsorvente e a quantidade de compostos retidos destes suportes);

- tempo e vazão de amostragem: tanto tempo quanto vazão de amostragem apropriados colaboram para a boa retenção e melhor distribuição do adsorbato no leito adsorvente.

O esquema de amostragem dá-se conforme a Figura 9. O segundo cartucho da série (o mais próximo da bomba, designado aqui como “cartucho de trás”, conforme a Figura 9) tem por finalidade reter os compostos que eventualmente não foram retidos no primeiro. No processo, o ar é aspirado através do sistema utilizando-se para isto de uma bomba instalada à jusante dos cartuchos<sup>3</sup>. A bomba usada na aspiração dos compostos através do cartucho bem como o calibrador eletrônico têm a mesma especificação daqueles utilizados no teste de borbulhamento (absorção). A Figura 9 mostra o esquema utilizado na extração dos COV de cada amostra das lagoas. Nesta avaliação foi utilizado parte do efluente da lagoa LFA1. Os

parâmetros de análise (equipamentos e métodos) utilizados neste caso foram os mesmos descritos no item 3.2.1.2.1. Os parâmetros de amostragem utilizados na extração dos COV dos efluentes das lagoas são mostrados na Tabela 19.

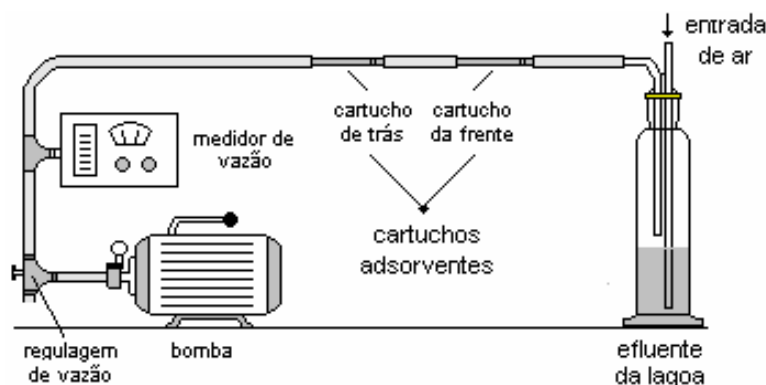


Figura 9 - Esquema da amostragem para a coleta de COV

TABELA 19 – Parâmetros de amostragem para avaliação de vazão, tempo de amostragem e material adsorvente referente às seis corridas

	<b>Cartucho da frente<sup>4</sup></b>	<b>Cartucho de trás<sup>3</sup></b>	<b>Vazão [mL/min]</b>	<b>Tempo de amostragem [h]</b>
1 <sup>a</sup> corrida	Tenax (190 mg)	Tenax (190 mg)	70	1
2 <sup>a</sup> corrida	Carbotrap (400 mg)	Carbotrap (400 mg)	70	1
3 <sup>a</sup> corrida	Tenax (190 mg)	Tenax (190 mg)	70	2
4 <sup>a</sup> corrida	Tenax (190 mg)	Tenax (190 mg)	120	2
5 <sup>a</sup> corrida	Carbotrap (400 mg)	Carbotrap (400 mg)	70	2
6 <sup>a</sup> corrida	Carbotrap (400 mg)	Carbotrap (400 mg)	120	2

A análise dos resultados destas seis corridas levaram à determinação de uma condição de amostragem mais apropriada tanto para a determinação da lagoa mais odorante quanto para a amostragem na refinaria (*in loco*) feita posteriormente. A avaliação dos parâmetros mais adequados à amostragem teve como critérios principais o maior número de picos obtidos no seu respectivo cromatograma, a resolução e o tamanho destes picos.

<sup>3</sup> Durante o processo de amostragem, a injeção do ar sempre foi feita pela extremidade mais próxima da ranhura nos cartuchos de aço inoxidável ou do início do código de identificação no caso do cartucho de vidro (conforme Figura 6). Este detalhe foi convencionado em todas as amostragens deste trabalho.

<sup>4</sup> As terminologias “cartucho da frente” e “cartucho de trás” referem-se à posição do cartucho adsorvente no arranjo da amostragem conforme Figura 9.

### 3.2.1.2.3 Verificação da emissão de COV por parte de cada lagoa

As melhores condições de amostragem (tendo como base uma melhor/maior retenção dos COV pelo adsorvente) foram agora aplicadas à amostra de cada lagoa, a fim de identificar qual delas é a fonte mais contaminada e, portanto, potencialmente emissora de compostos desta natureza. O procedimento para tal foi o mesmo aplicado no item anterior (3.2.1.2.2) para cada uma das lagoas, valendo também o esquema de amostragem mostrado na Figura 9. A determinação da lagoa mais emissora de COV a partir de suas amostras teve também como critério a avaliação dos seus respectivos cromatogramas: o maior número de picos obtidos, a resolução e o tamanho destes picos.

### 3.2.1.3 Avaliação olfatométrica para determinação da lagoa mais odorante

Além das análises físico-químicas (por absorção e adsorção), as amostras de cada lagoa foram analisadas olfatometricamente com o objetivo de identificar, dentre elas, a mais odorante. Para tanto, foi utilizado o método do 1-butanol, conforme a norma “Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity: E 544-75 (1997)”. Nesta etapa, foi feita a seleção de painel de jurados para a avaliação da sensibilidade de cada membro deste júri. No total, foram selecionados 18 membros, sendo 9 do sexo masculino e 9 do feminino, tendo eles idade entre 20 a 45 anos. Pela norma, cabe a cada membro fazer a comparação da intensidade odorante da fonte com a intensidade de uma série de concentrações de 1-butanol. Inicialmente, foi apresentada para cada júri a escala de referência de butanol embaralhada em nível muito fraco, fraco e médio; estes níveis deveriam ser colocados em ordem crescente de intensidade. Logo depois foi mostrado os outros dois níveis: forte e muito forte. O júri teve duas chances para colocar na seqüência certa. Assim, os indivíduos que conseguiram acertar a ordem de intensidade estavam aptos para realizar a avaliação olfatométrica.

Após a seleção, os membros foram instruídos a cheirar a amostra de cada lagoa (diretamente do frasco) e dizer qual ponto da escala de butanol mais se assemelhava ao da amostra em questão, ignorando diferenças de qualidade de odor.

### 3.2.2 Determinação *in loco* dos gases odorantes

Uma vez determinada a lagoa mais odorante, pelo teste de potencialidade odorante (neste caso, a lagoa de equalização – LE), as amostragens foram concentradas exclusivamente sobre esta lagoa, onde foi avaliada a emissão (real) dos mesmos compostos: H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e COV. Os procedimentos de amostragem e análise tiveram os mesmos princípios que aqueles verificados na determinação em laboratório da lagoa mais odorante.

#### 3.2.2.1 Equipamento de amostragem dos gases em superfícies líquidas

Foi utilizada uma câmara dinâmica<sup>5</sup> de emissão de fluxo (ou simplesmente, câmara de fluxo) para estimar as emissões dos gases provenientes da lagoa de tratamento. A Figura 10 ilustra o equipamento, bem como seus principais itens constituintes.



Figura 10 – Esquema da câmara de fluxo para amostragem em superfícies líquidas.

A câmara coletora tem projeto análogo ao sugerido pelo Método OM-8, da USEPA (KINBUSH, 1986). O projeto brasileiro (do ENS/ LCQAr) foi feito em acrílico, com abóbada

medindo 50 cm de diâmetro (no mínimo 40 cm, pela norma) e com 4 furos laterais (de 4 mm cada) para entrada do ar de arraste. Conta ainda com um furo de 0,5 cm (em cima da cúpula)

<sup>5</sup> O mesmo equipamento pode ser utilizado em amostragem estática; neste caso, a única diferença é que na amostragem estática não há entrada do gás de arraste tal como ocorre na dinâmica (isocinética).

com a finalidade de manter a pressão atmosférica no interior da câmara, em caso de defasagem entre as vazões de entrada e saída.

Na prática, a câmara é colocada sobre a superfície da lagoa, onde flutua com o auxílio de uma bóia (neste caso, uma câmara pneumática de motocicleta). O início da amostragem propriamente dita dá-se apenas após um período de homogeneização da mistura no interior da campânula. Segundo Kinbush (1986), o cálculo deste tempo morto dá-se da seguinte forma:

- Volume de ar acima da superfície da água no interior da câmara:  $V_{in} = 46 \text{ L}$ ;
- Vazão de entrada e saída de ar na câmara (Método OM-8):  $Q = 5 \text{ L/min}$  (amostragem isocinética)
- Seja  $\tau$  o tempo de residência, dado por:

$$\tau = V_{in}/Q \quad (21)$$

Pelo Método OM-8, o tempo necessário à homogeneização do meio (tempo para o sistema atingir um estado estacionário dentro da câmara) é dado por  $4.\tau$ :

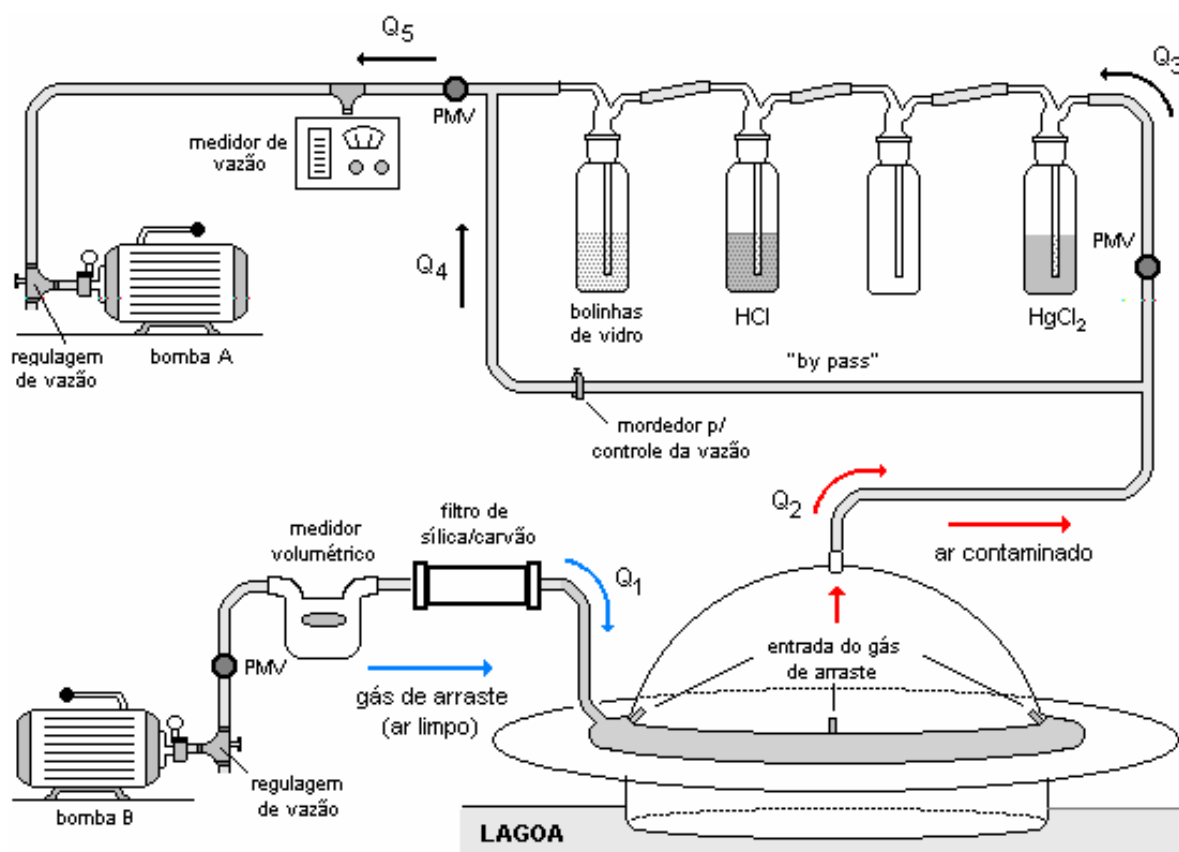
$$4.\tau = 4.\left(\frac{V_{in}}{Q}\right) = 4.\left(\frac{46}{5}\right) = 37 \text{ min}$$

Assim, apenas após os 37 minutos iniciais de bombeamento é que as amostras puderam ser coletadas. A profundidade da câmara (submersão) no efluente deve ser de 1,3 a 7,6 cm; a profundidade deve ser suficiente de modo que a câmara permaneça submersa durante todo o tempo (mesmo em situações de ondas na superfície) sem, no entanto, haver isolamento de uma coluna deste efluente (REINHART, 1992).

Segundo Eklund (1992), o erro do método neste tipo de amostragem é de aproximadamente 5% para uma taxa de  $3200 \mu\text{g/min.m}^2$ . A câmara de fluxo é aplicável em superfícies sólidas e líquidas. Em caso de superfícies líquidas aeradas, somente é possível usar câmara de fluxo se o processo de aeração for subsuperficial. Em medidas a partir de superfícies aeradas mecanicamente (como é o caso dos aeradores), os dados de emissões ficam bastante distorcidos devido à interferência gerada pela turbulência dos aeradores. A vazão de  $5 \text{ L/min}$  é a que fornece os valores mais reais em termos de emissão dos compostos (EKLUND, 1992).

### 3.2.2.2 Determinação de sulfurados e nitrogenados na lagoa

A determinação de compostos nitrogenados e sulfurados na lagoa segue os mesmos padrões de amostragem e análise vistos no item 3.2.1.1. Entretanto, devido às características da amostragem (diretamente na lagoa e não mais a partir de sua amostra), o vidro borbulhador (que continha a amostra do efluente) é substituído neste caso pela câmara de fluxo (Figura 11).



PMV: ponto de medida de vazão

Figura 11 – Esquema para amostragem de gases sulfurados e nitrogenados a partir da superfície da lagoa de tratamento de efluentes.

As vazões indicadas na Figura 11 ( $Q_1$  a  $Q_5$ ) têm os seguintes valores nominais (medidas nos pontos de medida de vazão – PMV):  $Q_1 = Q_2 = Q_5 = 5$  L/min;  $Q_3 = 50$  L/h;  $Q_4 = 250$  L/h.

A câmara vista no detalhe é colocada sobre a superfície da lagoa, onde flutua com o auxílio da bóia. Uma bomba (bomba A, pela Figura 11) instalada no início da linha de amostragem succiona os gases fazendo-os passar pelas soluções absorventes (HgCl no caso do gás sulfídrico e HCl no caso da amônia, tal como realizado no teste para avaliar a

potencialidade odorante). A bomba B empurra o ar (neste caso o gás de arraste) pela linha de amostragem até o interior da câmara, fazendo-o passar, nesta ordem, por um medidor de volume e por um filtro de sílica gel e carvão ativado. Este filtro consta de um leito de 25 cm (por 5 de diâmetro) de sílica gel (para remover a umidade do ar bem como as impurezas mais pesadas) e 13 cm de carvão ativado, que termina de “limpar” o ar antes da sua entrada na câmara. As duas bombas devem operar “em harmonia”, de modo a não alterar a pressão normal do interior da câmara. A Figura 12 mostra o local sobre a LE (identificada como a mais odorante) onde ocorreu a amostragem. A Figura 13 mostra a câmara na lagoa durante a amostragem.

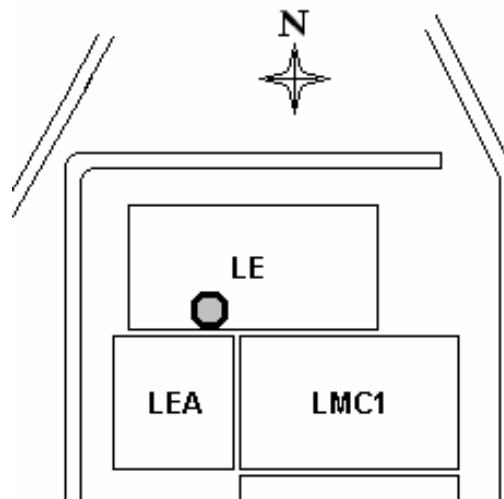


Figura 12 – Local de amostragem sobre a lagoa de equalização



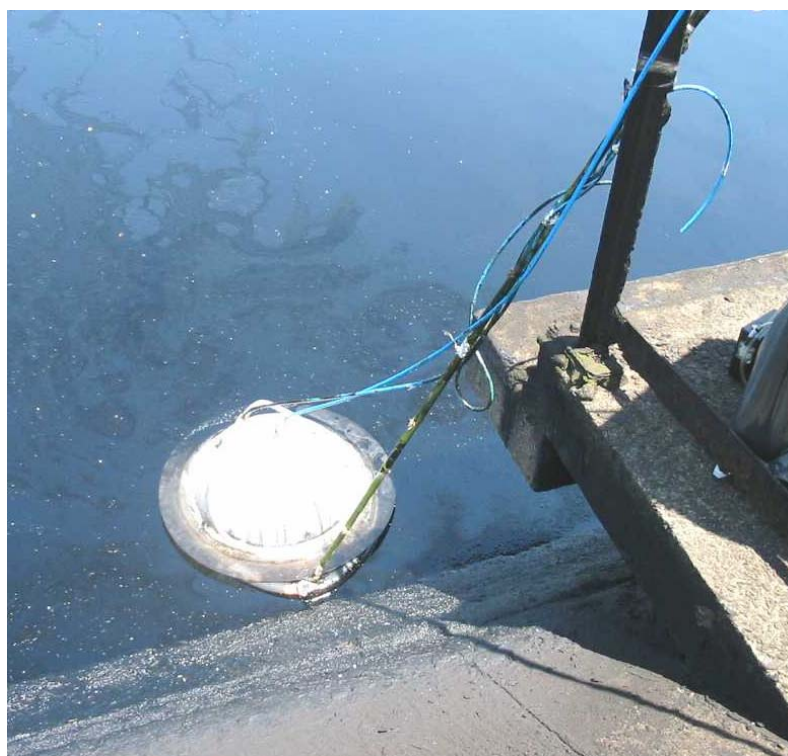


Figura 13 – Câmara de fluxo sobre a LE no momento da amostragem

A escolha deste local deu-se pela facilidade de acesso à lagoa. Neste caso, os parâmetros de amostragem foram os seguintes:

- vazão da corrente de ar pelo sistema absorvente ( $Q_3$ ): 50 L/h;
- tempo total de amostragem: 26 h (tempo máximo conseguido em 2 dias na RPBC);

As concentrações de  $H_2S$  e  $NH_3$  são determinadas utilizando-se das Equações (10), (11) e (12). Uma vez determinadas as concentrações destes compostos, os fatores de emissão dos compostos avaliados ( $Fe_i$ ) podem ser calculados utilizando-se da Equação (8).

$$Fe_i = \frac{Y_i \cdot Q}{A} \quad (8)$$

Neste caso:  $A = 0,20 \text{ m}^2$  (área de cobertura da câmara sobre a superfície);

$Q = 300 \text{ L/h}$  (vazão volumétrica de bombeamento)

$Y_i =$  concentração do componente  $i$ , [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ].

Entretanto, deve-se considerar as flutuações referentes à temperatura durante uma amostragem desta natureza. Uma aproximação a um valor real de emissão obrigou o desenvolvimento de um fator de correção, dado pela Equação (22) (KINBUSH, 1986):

$$C = \frac{EF_s}{EF_A} \quad (22)$$

onde  $EF_S$  e  $EF_A$  são equações empíricas e representam, respectivamente, o fator de emissão calculado à temperatura nominal da câmara [Equação (23)] e o fator de emissão calculado com base na temperatura real da câmara [Equação (24)]:

$$EF_S = \exp[0,013.(T_n)] \quad (23)$$

$$\text{e } EF_A = \exp[0,013.(T_r)] \quad (24)$$

sendo  $T_n$  e  $T_r$  as temperaturas nominal e real, respectivamente, ambas medidas em graus Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ). Assim, o fator real de emissão de um composto  $i$  (ou fator corrigido  $Fe_{ic}$ ) é dado pelo produto entre o fator de emissão ( $Fe_i$ ) e o fator correção ( $C$ ) determinados [Equação (25)].

$$Fe_{ic} = C.Fe_i \quad (25)$$

A temperatura nominal  $T_n$  é de  $25^{\circ}\text{C}$  (KINBUSH, 1986). Tem-se, desta forma, o fator de emissão do componente relativo à área da superfície limitada pela câmara (neste caso,  $0,20 \text{ m}^2$ ).

Segundo Kinbush (1986) e Eklund (1992), a área de amostragem deve ser dividida em zonas mais ou menos homogêneas em termos de emissão e, cada zona, em grades imaginárias (*grids*). O número de grades (e, conseqüentemente, pontos de amostragem) depende do tamanho da zona avaliada<sup>6</sup>. No caso da LE observa-se, claramente, 2 zonas distintas e, portanto, 2 taxas de emissão aproximadamente comuns entre si: uma zona de efluente sem-sobrenadante (onde tem-se uma partição água-ar de gases mais expressiva) e outra zona de efluente com sobrenadante (camada de óleo sobre a lagoa, onde tem-se uma partição de gases menos expressiva) (LYRA, 2001). Estas zonas, entretanto, têm suas áreas variáveis (depende da área que a camada sobrenadante ocupa sobre a superfície), de modo que uma estimativa de emissão em torno de toda a lagoa poderia ser subestimada (a partir do momento que o sobrenadante de óleo ocupasse uma área superior àquela utilizada na avaliação) ou ainda superestimada (a partir do momento que o sobrenadante de óleo ocupasse uma área inferior a usada no cálculo). De qualquer forma, qualquer que fosse o procedimento adotado com relação à divisão da área total da lagoa (de  $5.162 \text{ m}^2$ ), o número de pontos requeridos para a amostragem seria muito alto, o que inviabilizaria a amostragem. Mesmo considerando a área total da lagoa como uma única zona, ter-se-ia 160 *grids* (de  $32,3 \text{ m}^2$  cada), o que, na prática,

---

<sup>6</sup> Para zonas com área entre  $500$  e  $4.000 \text{ m}^2$ , deve-se “dividi-las” em *grids* de  $25 \text{ m}^2$  cada; para zonas com área entre  $4.000$  e  $32.000 \text{ m}^2$ , deve-se “dividi-las” em 160 *grids* de amostragem (KINBUSH, 1986).

implicaria numa amostragem de quase um ano (ininterruptamente), caso se mantivesse a mesma estrutura de amostragem. Assim, assumindo-se que a taxa de emissão é homogênea ao longo de toda a lagoa e que esta unidade é composta por uma única zona (e sem o sobrenadante), pode-se determinar a emissão em um único ponto, então representativo para a lagoa toda. Neste caso, o fator de emissão ( $Fe_{ic}$ ) determinado passa a ser um “**fator de emissão potencial**” do componente  $i$  ( $Fe_{ip}$ ), uma vez que está se considerando toda a lagoa sem a camada de óleo; conseqüentemente, a emissão de todos os compostos a partir de sua superfície passa a ser máxima.

### 3.2.2.3 Determinação de COV na estação de tratamento

#### 3.2.2.3.1 Amostragem dos COV

O procedimento de amostragem dos COV na lagoa teve os mesmos princípios dos Métodos TO-17 e OM-8 (uso da câmara de fluxo), ambos propostos pela USEPA e assemelhou-se à amostragem para pré-concentração de  $H_2S$  e  $NH_3$  (descrita no item anterior). Neste caso, os frascos contendo as soluções absorventes foram substituídos pelos cartuchos adsorventes. A Figura 14 apresenta o sistema de amostragem utilizado neste caso.

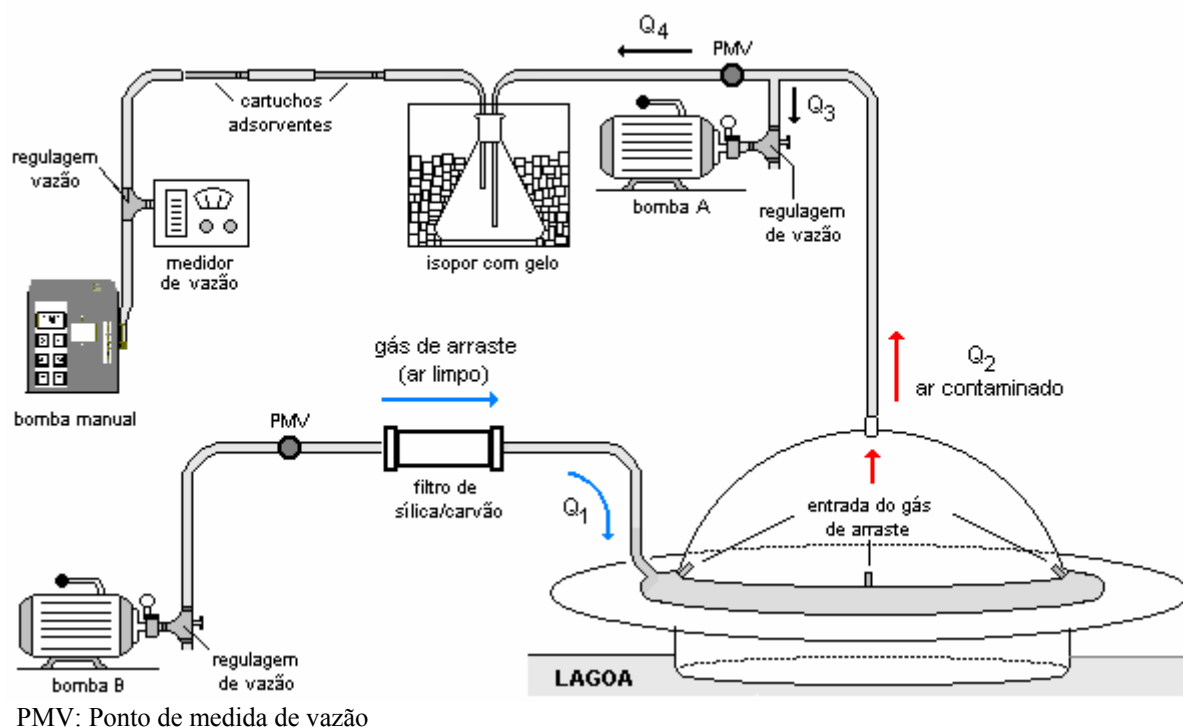


Figura 14 – Esquema para amostragem de COV na lagoa com a campânula.

As vazões indicadas na Figura 14 ( $Q_1$  a  $Q_4$ ) têm os seguintes valores nominais (medidas nos pontos de medida de vazão – PMV):

$$Q_1 = Q_2 = 5 \text{ L/min}$$

$$Q_3 = 4880 \text{ mL/min}$$

$$Q_4 = 120 \text{ mL/min}$$

Neste caso, a bomba B (da Figura 14) empurra o ar (gás de arraste) pela linha de amostragem até o interior da câmara, fazendo-o passar por um filtro de sílica gel e carvão ativado. Este filtro é o mesmo empregado na amostragem descrita anteriormente. A bomba A tem a função de succionar o ar (contaminado) para fora da câmara, uma vez que a bomba manual (da marca SKC, modelo 224-PCXR8 sob identificação SN633438, utilizada para coletar os gases nos cartuchos) não tem potência suficiente para tal. A bomba manual proporciona vazão constante durante o processo de amostragem, conforme recomendado pela USEPA na TO-17, sendo que a medição da vazão de amostragem (também com o Dry-Cal) foi concomitante à corrida. A leitura da vazão de amostragem foi feita várias vezes ao longo do tempo total de amostragem: no início (até acertar a vazão desejada), na metade do tempo pré-estabelecido para a amostragem, e no fim (estas duas últimas medidas afim de verificar a constância na vazão proporcionada pela bomba). Utilizou-se neste caso uma vazão de 120 mL/min (na bomba manual) em 2h de amostragem (cada corrida) perfazendo um total de 14,4 L de ar amostrados.

Antes de atingir os cartuchos, o ar passou por um banho de gelo. Este procedimento é bastante conveniente neste tipo de amostragem uma vez que o ar proveniente do interior da campânula encontra-se sob um grau de umidade elevado. Ao entrar em contato com o ar frio do interior do erlenmeyer, a umidade condensa nas paredes do vidro, evitando que ela atinja o leito adsorvente.

O local de amostragem de COV sobre a LE foi o mesmo que o indicado na Figura 12. A Tabela 20 mostra os cartuchos utilizados nas 2 corridas sobre a lagoa de equalização.

TABELA 20 – Cartuchos utilizados na amostragem de COV com campânula na LE

Identificação da amostra	Cartucho (n° identificação)		Tempo de amostragem (h)	Volume amostrado (L)
	<i>Cartucho da frente</i>	<i>Cartucho de trás</i>		
LE 1	B 12187	X 18768	2,0	14,4
LE 2	B 12417	X 18769	2,0	14,4

Os COV foram ainda amostrados de maneira convencional (ou seja, sem a câmara de fluxo, conforme a Figura 15) em quatro locais, às margens da lagoa de equalização (LE) e lagoa de estabilização aerada (LEA) e no início da estação de despejos industriais, compreendendo, neste caso, a caixa de passagem (CP2, conforme Figura 2) e a unidade de separação água/óleo (SAO3, também pela Figura 2). Nesta amostragem, optou-se pela pré-calibração da vazão dos cartuchos (USEPA, 1997), sem a constante medição da mesma durante a amostragem, ou seja, os cartuchos tiveram sua vazão regulada para 120 mL/min no respectivo local de amostragem (conforme recomendado pela USEPA, Método TO-17). Foi utilizada também uma bomba manual do mesmo modelo que o sistema de amostragem anterior (sob identificação SN644040). A amostragem às margens da LEA deve-se ao elevado turbilhonamento existente nestas lagoas (provocado pelos aeradores) o que faz com que se forme uma névoa de vapores (intensificando o odor percebido) sobre a sua superfície (Figura 18). A caixa de passagem e a separadora foram escolhidas também como locais de amostragem baseado em análises anteriores que apontaram intensidade odorante elevada nas imediações destas unidades (QUEIROZ e LISBOA, 2002).

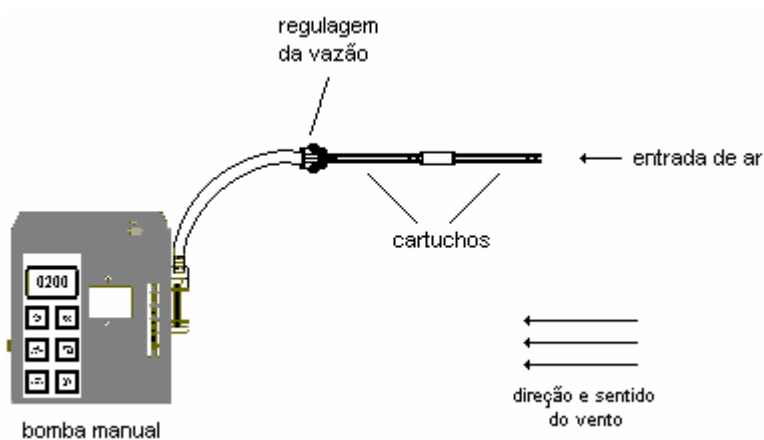


Figura 15 – Esquema para amostragem de COV sem a câmara.

Neste tipo de amostragem (sem a câmara) as condições ambientais mais adequadas a uma boa amostragem devem considerar os seguintes aspectos:

- faixa de temperatura normal de trabalho do recheio de adsorvente entre 0 e 40 °C. Em geral, um aumento na temperatura em 10 °C irá reduzir o volume de retenção à metade (temperatura e capacidade de adsorção são inversamente proporcionais);
- o movimento do ar não é um fator que influencie a amostragem em velocidades abaixo de 20km/h, como é o caso apresentado. Acima desta velocidade, os cartuchos devem

ser orientados perpendicularmente a direção predominante do vento e devem ser protegidos de contato direto se a velocidade exceder 30 km/h;

- durante a amostragem, os cartuchos devem ser direcionados na mesma direção e em sentido oposto ao vento (conforme mostrado na Figura 15).

A Tabela 21 mostra os cartuchos utilizados nas amostragens às margens da LE e LEA. Tanto na LE quanto na LEA a vazão de amostragem foi de 120 mL/min. A Figura 16 indica os locais das coletas nas duas lagoas ao passo que a Figura 17 mostra o local às margens da LE onde procedeu-se à amostragem.

TABELA 21 – Cartuchos utilizados na amostragem de COV sem campânula na LE e LEA

Identificação da amostra	Cartucho (nº identificação)		Tempo de amostragem (h)	Volume amostrado (L)
	<i>Cartucho da frente</i>	<i>Cartucho de trás</i>		
LE 3	A 77728	A 78213	2,0	14,4
LEA	B 11701	B 12808	2,0	14,4

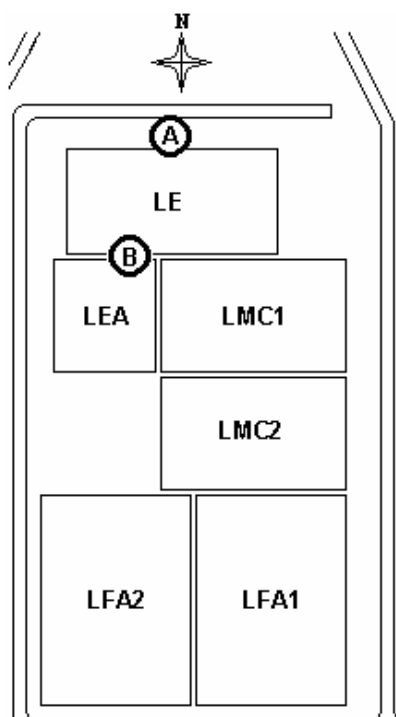


Figura 16 – Locais das coletas de COV sem campânula junto às lagoas<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> Os locais A e B mostrados na Figura 16 correspondem às amostras LE 3 e LEA, respectivamente.



Figura 17 – Local da coleta de COV às margens da LE.



Figura 18 – Aeração mecânica da lagoa de estabilização aerada.

No caso da caixa de passagem e da separadora água e óleo, o esquema de amostragem para estes dois casos foi o mesmo representado pela Figura 15 (sem câmara de fluxo). As Tabelas 22 e 23 apresentam, respectivamente, os cartuchos utilizados nestes dois locais.



TABELA 22 – Cartuchos utilizados na amostragem de COV na CPE

Identificação da amostra	Cartucho (nº identificação)		Tempo de amostragem (h)	Volume amostrado (L)
	<i>Cartucho da frente</i>	<i>Cartucho de trás</i>		
CPE	B 12197	B 11617	2,0	14,4

TABELA 23 – Cartuchos utilizados na amostragem de COV na SAO

Identificação da amostra	Cartucho (nº identificação)		Tempo de amostragem (h)	Volume amostrado (L)
	<i>Cartucho da frente</i>	<i>Cartucho de trás</i>		
SAO	B 11619	B 11879	2,0	14,4

As Figuras 19 e 20 ilustram, respectivamente, os locais de amostragem na caixa de passagem (CPE) e separadora água/óleo (SAO).



Figura 19 – Local de amostragem na CPE (CP2, conforme Figura 2)





Figura 20 – Local de amostragem na SAO (SAO3, conforme Figura 2).

Terminadas as amostragens, a bomba manual foi desligada, os cartuchos removidos, embrulhados em papel alumínio e colocados em isopor com gelo seco (a temperatura baixa evita a dessorção dos compostos até o momento da análise). Os cartuchos só foram retirados do isopor na ocasião da análise (24 horas depois).

Por recomendação da USEPA, o processo de amostragem teve ainda quatro cartuchos brancos (os brancos de campo e o de laboratório), ambos preenchidos, condicionados e analisados de forma idêntica àqueles utilizados nas amostragens. O branco de laboratório fica guardado no próprio laboratório e serve para verificar a eficiência dos parâmetros adotados no condicionamento dos cartuchos bem como detectar eventuais contaminações no equipamento (linha de transferência, *cold trap*, coluna cromatográfica, etc.). O cartucho adotado como branco de laboratório foi o X 18761, com 270 mg de Tenax como adsorvente. Já os de campo foram transportados para o local da amostragem, sendo desencapados e imediatamente resselados no local do monitoramento, sem bombeamento de ar. Os brancos de campo servem para atestar se há contaminação do leito por difusão molecular, durante o transporte ou armazenamento dos cartuchos. Os cartuchos de campo, utilizados nas amostragens com a campânula na lagoa de equalização, na CPE e na SAO foram, respectivamente, X 18763, X 18765 e X 18767, todos com 270 mg de Tenax como adsorvente.

### 3.2.2.3.2 Análise qualitativa dos COV

Na obtenção dos cromatogramas (um para cada cartucho analisado) foram utilizados os mesmos métodos (para o ATD, o CG e o EM) descritos no item 3.2.1.2.1.

## 3.2.3 Proposta de tratamento

### 3.2.3.1 Descrição do experimento

Aqui foi utilizado o método do “air stripping” (separação de COV do efluente líquido através do borbulhamento do efluente com ar) cumprindo-se, desta forma três objetivos: oxidação da matéria orgânica presente no efluente, agitação do meio e o particionamento dos compostos do meio líquido para o ar. Este último item é importante para o monitoramento da degradação da matéria orgânica verificado por análise físico-química. Em todo este experimento, foi utilizado o efluente da lagoa identificada como a mais passível de emitir odores (a mesma onde concentrou-se a amostragem com a câmara de fluxo).

O experimento foi conduzido num reator piloto similar a um reator batelada (sem fluxo de entrada nem de saída). Dos 4 litros do reator, 3 foram preenchidos com o efluente da lagoa de equalização (a mais passível de emissão de odores); 1 litro foi deixado como “headspace” para a contenção dos gases. A aeração foi arranjada de modo a promover agitação ao meio, sem a necessidade do agitador característico deste tipo de reator. A vazão de ar foi proporcionada por um aerador (similar aos utilizados em aquários) da marca Beta Silent, com capacidade para vazões de ar de até 2 L/min. Os valores de vazão requeridos também foram medidos com o calibrador Drycal, utilizado nos experimentos anteriores. O sistema de tubulação (do aerador aos difusores) contou com um regulador de vazão, de maneira que se obtenha a vazão desejada nos reatores (Figura 21). Foram colocados 2 reatores aerando simultaneamente, com o objetivo de agilizar o processo.

Foram avaliados fatores como:

- tempos de oxidação (4 e 8 horas);
- cargas de oxidação através da variação da vazão de ar fornecida ao efluente: 6, 12, 24 e 36  $L_{ar}/L_{efluente}$ , correspondentes a vazões de 75, 150, 300 e 450  $mL_{ar}/min$ , respectivamente (no caso de 4 h de aeração) e 12, 24, 48 e 72  $L_{ar}/L_{efluente}$ , correspondentes a vazões de 75, 150, 300 e 450  $mL_{ar}/min$ , respectivamente (no caso de 8 h de aeração,) ;
- tipo de difusor (poroso e jato de ar).

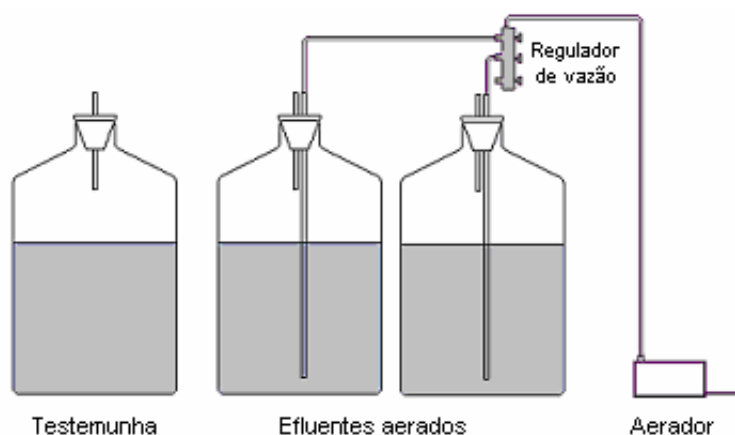


Figura 21 – Esquema do sistema de aeração

As condições de operação foram as seguintes:

- 1<sup>a</sup> etapa: aeração por 4 horas com cargas de 12, 24 e 36  $L_{ar}/L_{efluente}$  com difusor por jato de ar (Figura 22);
- 2<sup>a</sup> etapa: aeração por 8 horas com cargas de 24 e 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  com difusor por jato de ar;
- 3<sup>a</sup> etapa: aeração por 8 horas com taxas de 12 e 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  com difusor poroso.

A diferença entre estes dois tipos de difusor está na taxa de oxigênio transferida ao meio. Utilizando difusor poroso, aumenta-se a eficiência de transferência de oxigênio padrão (de 10 a 30%), uma vez que trabalha-se com tamanho de bolhas inferior a 3 mm (bolhas finas), aumentando a superfície de contato com o efluente e, por conseguinte, a eficiência na oxigenação. Já no sistema de aeração por jato de ar, a eficiência é menor (4 a 8%), com bolhas de diâmetro acima de 6mm (VON SPERLING, 1996b).

Cada uma destas 3 condições teve um efluente “testemunha”. Os resultados foram avaliados imediatamente após cada etapa, de modo que a segunda etapa foi decorrência dos resultados da primeira e a terceira dos resultados da segunda. Esta avaliação teve como critério as respostas referentes à intensidade do odor fornecidas pelo júri no teste olfatométrico.



Figura 22 – Difusores utilizados: poroso e jato de ar

### 3.2.3.2 Monitoramento

#### 3.2.3.2.1 Avaliação olfatométrica

Foram realizados testes olfatométricos utilizando-se da técnica do n-butanol. A cada corrida realizada, um reator foi deixado como “testemunha”, ou seja, sem aeração, sendo concomitantemente comparado aos outros aerados. Cada reator (aerado) foi avaliado olfatometricamente (Figura 23) em três situações: 15 minutos após iniciada a aeração, imediatamente antes de cessar a aeração (na 4<sup>a</sup> ou 8<sup>a</sup> hora, dependendo do caso) e ainda 30 minutos após cessada a aeração (em todos os casos). O efluente testemunha foi avaliado apenas 15 minutos após o início da corrida e 30 minutos após o seu término.



Figura 23 – Membro do júri olfatométrico durante avaliação da intensidade odorante do efluente.

O júri foi composto por 8 pessoas previamente selecionadas, conforme determinação da norma “Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity: E 544-75 (1997)”. Coube então, ao júri, determinar a intensidade do efluente (se muito fraca, fraca, média, forte ou muito forte) na respectiva etapa do processo. No efluente líquido, foram avaliados ainda parâmetros como pH (com peagâmetro da marca ORION, modelo 210A), oxigênio dissolvido (OD) e temperatura (estes dois medidos com o oxímetro Digimed, modelo DM-4). Para tanto, foram retiradas amostras do efluente antes da aeração, no meio do processo de aeração (2<sup>a</sup> ou 4<sup>a</sup> hora, dependendo do caso) e após o mesmo.

### 3.2.3.2.2 Avaliação físico-química

Além das análises olfatométricas, a eficiência da aeração também foi avaliada físico-quimicamente (por análise cromatográfica). O objetivo deste teste foi ratificar os resultados obtidos com a análise olfatométrica no que se refere aos melhores parâmetros de aeração (apresentados nas 3 corridas) para desodorização do efluente. Para tanto, o procedimento experimental constou do seguinte:

- *Reator A*: aeração por 4 horas com taxa de aeração de  $6 L_{ar}/L_{efluente}$  com difusor por jato de ar (tal como na corrida 1);

- *Reator B*: aeração por 8 horas com taxa de aeração de  $72 L_{ar}/L_{efluente}$  com difusor poroso (tal como na corrida 3).

Estes parâmetros (dos reatores A e B) foram adotados por representarem, respectivamente, a pior e a melhor condição (teórica) de aeração, dentre todas as combinações descritas no item 3.2.3.1 (nas 3 etapas das condições de operação). Assim, os 2 cromatogramas obtidos a partir de cada um destes reatores forneceriam resultados mais expressivos (e perceptíveis) a nível de comparação uma vez que, também neste caso, a avaliação do melhor processo de desodorização também teve como critérios principais o (agora menor) número de picos obtidos no cromatograma e/ou (menor) expressividade no tamanho destes picos.

Antes de iniciar a aeração, tanto os reatores (A e B) quanto o efluente testemunha<sup>8</sup> foram submetidos à amostragem. Neste caso, o sistema de amostragem foi bastante similar ao verificado no item 3.2.1.2.2; aqui, porém, não houve borbulhamento (conforme Figura 24) e a bomba utilizada foi a manual (modelo 224-PCXR8 sob identificação SN633438). O segundo cartucho da série, neste caso, pôde ser dispensado, visto tratar-se apenas de uma análise qualitativa dos cromatogramas. O tempo de coleta foi de 15 minutos numa vazão de 150 mL/min (volume total coletado: 2250 mL). Os cartuchos utilizados foram:

- B 12197 na coleta a partir do frasco com o efluente testemunha e
- B 11619 e B 11879 nas coletas a partir dos reatores (A e B, respectivamente).

Após a aeração (de 4 e 8 h), procedeu-se novamente à amostragem<sup>9</sup> de maneira análoga àquela feita antes da aeração (mesmo volume de amostragem, materiais e cartuchos).

---

<sup>8</sup> Neste caso (conforme Figura 24), a vedação do frasco do efluente testemunha passou a ter 2 tubos (na análise olfatométrica só tinha 1, pela Figura 21). A entrada de ar por um destes tubos durante a amostragem evitava a formação de vácuo no interior do frasco e, conseqüentemente, um maior particionamento líquido-ar dos gases.

<sup>9</sup> O efluente testemunha foi verificado então por 3 vezes: antes da aeração, após 4,25 h (para comparação com o efluente aerado por 4 horas) e 8,25 h (para comparação com o efluente aerado por 4 horas).

O início da amostragem (bombeamento do ar) entretanto, deu-se apenas após 15 minutos cessada a aeração, afim de que se estabelecesse o “estado estacionário” no “headspace” de cada frasco. Na obtenção dos cromatogramas, foram utilizados os mesmos métodos (para o DTA, o CG e o EM) descritos no item 3.2.1.2.1.

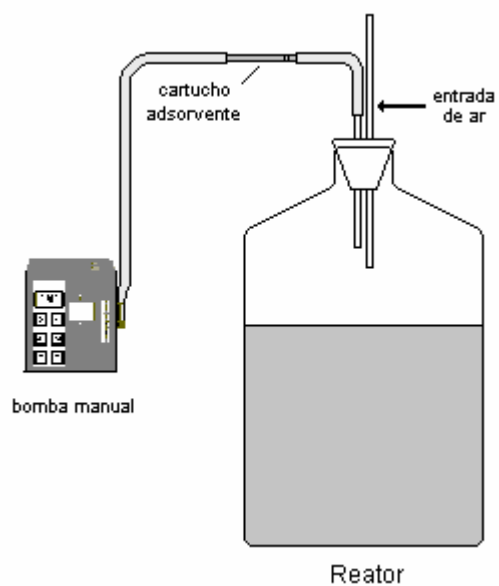


Figura 24 – Sistema de amostragem de COV antes e após aeração

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Verificação da potencialidade odorante a partir de efluentes residuais líquidos

#### 4.1.1 Análise físico-química por absorção para avaliação da emissão de sulfurados e nitrogenados das lagoas

As concentrações de H<sub>2</sub>S verificadas por lagoa pelo método do borbulhamento são apresentadas na Tabela 24. Os valores das concentrações foram obtidos a partir de suas respectivas massas de precipitado.

TABELA 24 – Concentração de H<sub>2</sub>S por lagoa<sup>1</sup>

Lagoa	Massa precipitado (mg)	Concentração de H <sub>2</sub> S (mg/m <sup>3</sup> <sub>ar</sub> )
LE	20,84	25,583
LEA	2,00	2,454
LMC 1	1,02	1,245
LMC 2	1,56	1,920
LFA1	0,27	0,330

As concentrações de NH<sub>3</sub> não puderam ser detectadas pelo método do nitrogênio amoniacal de destilação (devido à baixa concentração). Foram então submetidas ao método colorimétrico de Nessler, onde foram analisadas no espectrofotômetro-UV (Varian modelo Cary 1E). Os valores encontrados encontram-se na Tabela 25.

TABELA 25 – Concentração de NH<sub>3</sub> por lagoa

Lagoa	Concentração de NH <sub>3</sub> (mg/m <sup>3</sup> )
LE	5,10
LEA	2,00
LMC 1	Não identificado
LMC 2	0,10
LFA1	0,63

A razão pela qual o NH<sub>3</sub> da lagoa LMC1 não pôde ser detectado pelo nitrogênio amoniacal de destilação deve-se provavelmente pelo pequeno tempo de borbulhamento (1h),

<sup>1</sup> Os valores das concentrações de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> estão corrigidos para 25 °C.

o que acabou propiciando um baixo desprendimento deste gás e, conseqüentemente, baixa absorção por parte do HCl.

Pelas Tabelas 24 e 25, pode-se concluir que as lagoas mais passíveis de emissão de odor são então, nesta ordem, a lagoa de equalização e a lagoa de estabilização aerada (respectivamente 1ª e 2ª lagoas da estação), o que é até coerente de acordo com o grau de tratamento a que estes efluentes se encontram nestas lagoas. É importante lembrar que, devido à natureza do teste (extração forçada dos gases), os números em questão servem apenas como uma comparação relativa entre as lagoas para a verificação de sua potencialidade odorante, não correspondendo desta forma à emissão real das mesmas.

#### **4.1.2 Análise físico-química por adsorção para avaliação da emissão de COV das lagoas**

##### **4.1.2.1 Verificação dos parâmetros mais adequados à amostragem de COV**

Nas 6 primeiras corridas (análises) foram avaliados fatores como: adsorvente mais indicado à retenção dos compostos orgânicos, tempo e vazão mais apropriados, número de cartuchos necessários à retenção destes compostos. Foram, portanto, avaliados 12 cartuchos adsorventes nestes 6 arranjos em série (6 cartuchos da frente e 6 de trás). Para este teste, foi utilizado o efluente da LFA1, escolhido aleatoriamente. Da análise dos cromatogramas resultantes, foi observado que:

- tanto no caso do Carbotrap quanto do Tenax (comparativo entre a 2ª e a 5ª e 1ª e a 3ª corridas, respectivamente), mantendo-se o mesmo suporte, mesma vazão e variando-se apenas o tempo de amostragem, os cromatogramas da amostragem correspondentes a 2h forneceram picos bem maiores e em maior quantidade (muitos picos de 1h ficaram pequenos demais a ponto de serem identificados);

- mantendo-se mesmo suporte adsorvente, mesmo tempo de adsorção e variando-se apenas a vazão (comparativo entre a 3ª e a 4ª corridas no caso do Tenax e entre a 5ª e a 6ª no caso do Carbotrap), os cromatogramas correspondentes a 70 e 120 mL/min foram muito parecidos, com pequena vantagem em termos de quantidade (tamanho dos picos, e não variedade de compostos) para a vazão de 120 mL/min;

- mantendo-se mesma vazão, mesmo tempo de adsorção e variando-se apenas o suporte (comparativo entre a 1ª e a 2ª, 3ª e 5ª corridas), o cromatograma referente ao Carbotrap foi significativamente mais eficiente, uma vez que adsorveu mais compostos e em maior quantidade que o Tenax. A supremacia do Carbotrap neste caso pode ser explicada



tanto pela sua elevada área superficial [quase 3 vezes maior que a do Tenax (100 m<sup>2</sup>/g ao invés de 35)] quanto pelo fato de sua massa ser quase 50% maior que a de Tenax, respectivamente nos cartuchos de aço e vidro.

Em termos de resolução, todos os cromatogramas se equivaleram, apresentando bastantes ruídos (picos pequenos e não-identificáveis) junto aos compostos identificados. Com relação aos segundos cartuchos da associação (cartuchos de trás), apenas as amostragens com 2h de duração retiveram compostos, indicando que houve saturação do primeiro leito. Assim, pôde-se concluir que os melhores parâmetros de amostragem para este caso (nestas condições de amostragem e análise) foram: tempo de amostragem: 2h<sup>2</sup>; adsorvente: Carbotrap; vazão: 120 mL/min.

#### 4.1.2.2 Verificação da emissão de COV por parte de cada lagoa

As condições apontadas como adequadas à amostragem de COV (vistas no item anterior) foram então adotadas para as amostragens subseqüentes, tanto no caso de verificação da lagoa mais odorante quanto da amostragem na refinaria (*in loco*). Das cinco lagoas avaliadas em laboratório sob tais condições, a lagoa de equalização – LE (primeira lagoa) foi a que sem dúvida emitiu um maior número de hidrocarbonetos e com picos bem mais representativos que os das demais lagoas, provavelmente devido à sua elevada carga orgânica residual. As Figuras 25, 26, 27, 28 e 29 apresentam os cromatogramas<sup>3</sup> referentes às lagoas LE, LEA, LMC1, LMC2 E LFA1, respectivamente.

---

<sup>2</sup> Muitos picos, referentes ao cromatograma da amostragem de 1h, não puderam ser identificados (pela pouca expressividade). Assim, com o objetivo de identificar o maior número possível de compostos na amostragem de campo, é recomendável uma amostragem de 2h (apesar de ter havido saturação do segundo leito).

<sup>3</sup> Todos os cromatogramas desta seção têm o mesmo zoom (1.8.10<sup>6</sup>), a efeito de comparação.

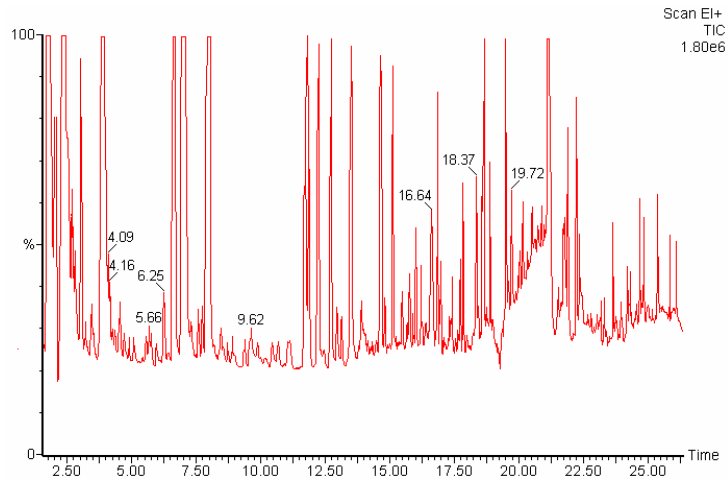


Figura 25 – Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LE

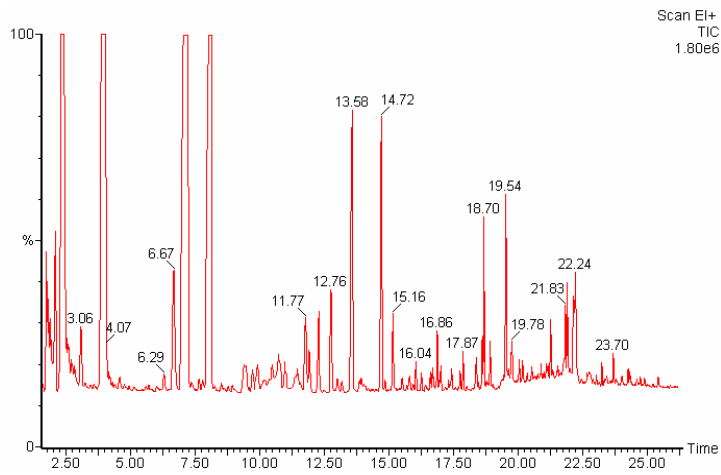


Figura 26 – Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LEA

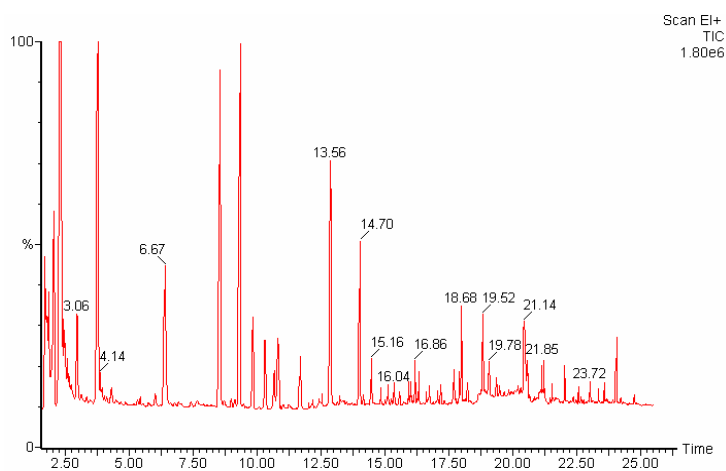


Figura 27 – Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LMC1

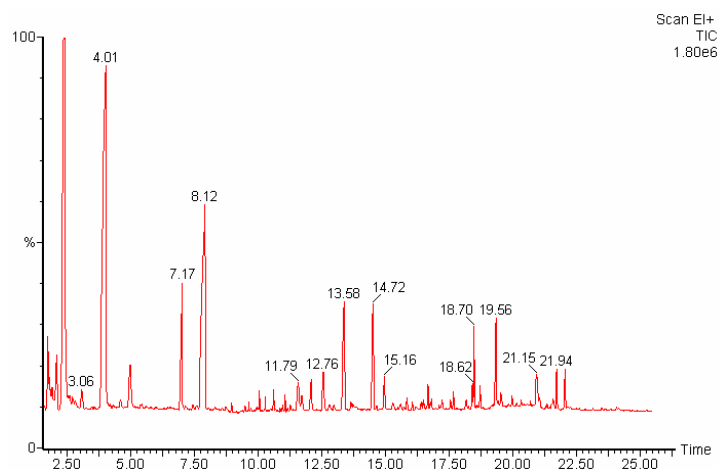


Figura 28 – Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LMC2

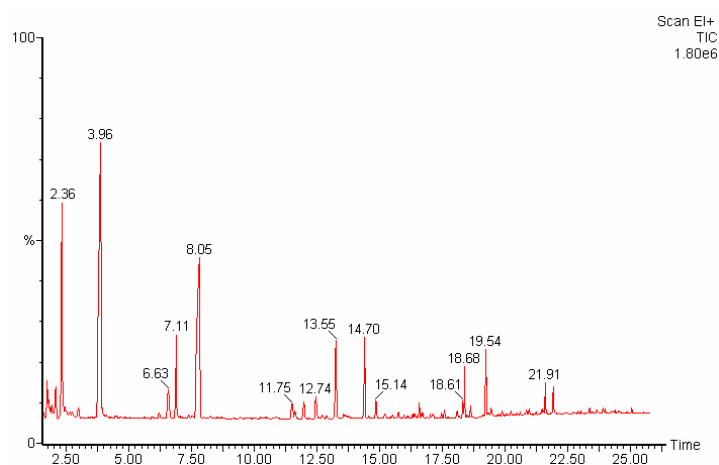


Figura 29 – Cromatograma referente ao teste de potencialidade odorante: LFA1

O teste ratifica a lagoa de equalização como a mais contaminada e, portanto, mais passível de emitir odores (a exemplo do que ocorreu na análise por absorção). Observa-se ainda, pelos cromatogramas, o decréscimo na intensidade dos picos à medida que avança o processo de tratamento.

#### 4.1.3 Avaliação olfatométrica para determinação da lagoa mais odorante

A Tabela 26 apresenta as respostas (dadas em %) do júri olfatométrico em relação ao grau de intensidade odorante das amostras das lagoas em comparação com a escala do n-butanol.

TABELA 26 – Respostas (em %) dadas pelo júri em relação à intensidade percebida por parte de cada lagoa.

<b>Intensidade</b>	<b>Lagoa</b>				
	<b>LE</b>	<b>LEA</b>	<b>LMC1</b>	<b>LMC2</b>	<b>LFA1</b>
<i>Muito fraco</i>	0	0	0	0	0
<i>Fraco</i>	0	5	0	0	6
<i>Médio</i>	0	17	11	22	6
<i>Forte</i>	33	39	17	22	33
<i>Muito forte</i>	50	17	28	39	33
<i>Médio a forte</i>	0	11	5	0	11
<i>Forte a muito forte</i>	17	11	39	17	11

Pelos gráficos, a lagoa de equalização (LE) teve o maior índice de intensidade odorante dentre as lagoas, tendo 50% dos membros do júri alegado ser “muito forte” o odor percebido, 17% disseram que seu odor é “forte/muito forte” e 33% “forte”.

Com base nas análises físico-química e olfatométrica, foi escolhida a lagoa de equalização (LE) como objeto principal de estudo. Assim, as amostragens posteriores com o uso da câmara de fluxo concentraram-se sobre a LE.

## 4.2 Determinação *in loco* de odores e COV

### 4.2.1 Condições ambientes da amostragem

O período de coleta na refinaria compreendeu os dias 11 e 12 de novembro de 2003, onde predominou sol (sem nuvens) durante todo o período. Além das condições ambientais destes dois dias, foram observados ainda os dias que antecederam ao período de coleta, uma vez que a chuva (pela diluição do efluente) poderia alterar a composição do efluente das lagoas, subestimando os resultados obtidos nos dias de coleta (o método OM-08 determina um tempo de pelo menos um dia após a última chuva antes de uma campanha de amostragens). A temperatura média do efluente foi de 28 °C no dia 11 e 30 °C no dia 12, ambas medidas com um termômetro da marca Incoterm (graduado de -10 a 60 °C). A temperatura no interior da câmara durante as amostragens foi de 34 e 35 °C no primeiro e segundo dias, respectivamente, medidas com o mesmo termômetro. O pH do efluente da LE foi de 7,60 unidades (caráter levemente básico). Segundo a estação meteorológica da RPBC, as temperaturas ambiente média nos dias 11 e 12 foram de, respectivamente, 23,80 e 30,52

°C; a velocidade dos ventos de 1,442 e 2,194 m/s soprando no sentido sul, nos dois dias de amostragem (a orientação das lagoas pode ser vista pelas Figuras 12 e 16). Como Cubatão situa-se, nos pontos de planície, a 3 metros acima do nível do mar, a pressão atmosférica é de 760 mmHg.

#### 4.2.2 Determinação de sulfurados e nitrogenados na lagoa de equalização

Após 26 h de amostragem, as concentrações de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> na lagoa de equalização foram as seguintes (Tabela 27):

TABELA 27 – Concentrações<sup>4</sup> de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> (em µg/m<sup>3</sup> e ppb)<sup>5</sup> verificadas na LE

Composto	Concentração (µg/m <sup>3</sup> )	Concentração (ppb)
Gás sulfídrico	8,25	5,93
Amônia	1,82	2,62

Para o gás sulfídrico e amônia tem-se os seguintes limites de tolerância e percepção olfativa (Tabela 28):

TABELA 28 – Limites de tolerância<sup>6</sup> e percepção para o gás sulfídrico e amônia.

Composto	L. Tolerância (ppm)	L. Percepção (ppm)
Gás sulfídrico	8	0,00047
Amônia	20	46,8

Fonte: Adaptado de LE CLOIREC, FANLO e DEGORGE-DUMAS (1991)

Comparando-se as Tabelas 27 e 28, pode-se concluir que tanto o H<sub>2</sub>S quanto o NH<sub>3</sub> emanados a partir da LE estão bem abaixo dos seus respectivos limites de tolerância. Mas com relação à percepção, a concentração do gás sulfídrico está 13 vezes superior ao seu limite de percepção olfativa (valor a partir do qual é possível perceber o composto).

Assim, o odor característico deste gás (ovo podre) poderia ser facilmente percebido na região das lagoas não fosse a presença de outros gases que acabam por mascarar o seu odor. Pelas mesmas referências, conclui-se que a amônia está bem abaixo tanto do limite de tolerância quanto do de percepção.

<sup>4</sup> Os valores das concentrações de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> estão corrigidos para 25 °C.

<sup>5</sup> Convertido de µg/m<sup>3</sup> para ppb pela equação: µg/m<sup>3</sup>=ppb.0,0409.PM deduzida a partir da Equação de Clausius-Clapeyron nas CNTP, onde PM é o peso molecular do gás.

<sup>6</sup> Limite de exposição para até 48 horas semanais.

Pela Equação (8), os fatores de emissão de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> para estas condições de amostragem são, respectivamente, Fe<sub>H<sub>2</sub>S</sub>=12,38 µg/m<sup>2</sup>.h e Fe<sub>NH<sub>3</sub></sub>=2,73 µg/m<sup>2</sup>.h. Uma correção destes valores pelas Equações (22) a (25) leva aos seguintes valores de emissão corrigida (que são os próprios fatores de emissão potencial):

$$Fe_{H_2S_p} = 10,95 \mu\text{g}/\text{m}^2.\text{h} \text{ e } Fe_{NH_3_p} = 2,42 \mu\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$$

considerando T<sub>r</sub>=34,5 °C (temperatura média dos dois dias no interior da câmara).

É importante salientar que variações nos parâmetros do efluente podem aumentar ou mesmo reduzir o valor destas emissões. A um pH de 7,6 unidades (alcalinidade do efluente no momento da amostragem), por exemplo, aproximadamente 20% dos sulfetos estão sob a forma molecular (portanto, odorante, pela Tabela 29). Com relação à amônia, apenas 2% está sob a forma molecular num pH de 7,6 (WEF, 1995). Qualquer alteração em parâmetros como temperatura do efluente, pH, etc. influi no particionamento líquido-ar dos gases.

TABELA 29 - Relação entre concentração de sulfetos e pH

pH	% H <sub>2</sub> S (odorante)	% HS <sup>-</sup> (não odorante)
4,0	99,9	0,1
5,0	98,9	1,1
6,0	90,1	9,9
7,0	47,7	52,3
7,5	22,5	77,5
8,0	8,3	91,7
8,5	2,8	97,2
9,0	0,9	99,1

Fonte: WEF (1995)

#### 4.2.3 Determinação de COV na ETDI

As Figuras 30 e 31 apresentam, respectivamente, os cromatogramas<sup>7</sup> obtidos referentes às amostras LE1 (amostragem com câmara de fluxo na LE) - cartucho da frente e de trás – respectivamente.

<sup>7</sup> Todos os cromatogramas apresentados nesta seção têm o mesmo zoom (1,8.10<sup>6</sup>).

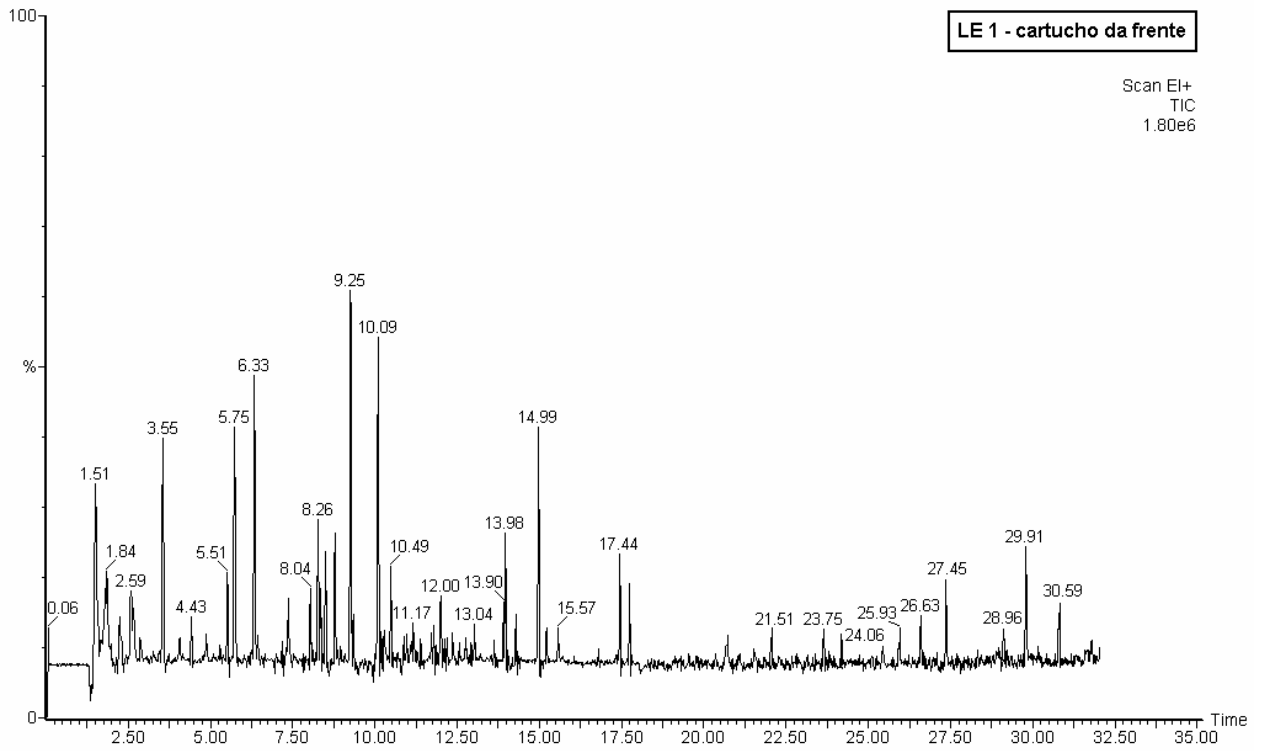


Figura 30 – Cromatograma referente à amostra LE1 (com câmara de fluxo) – cartucho da frente

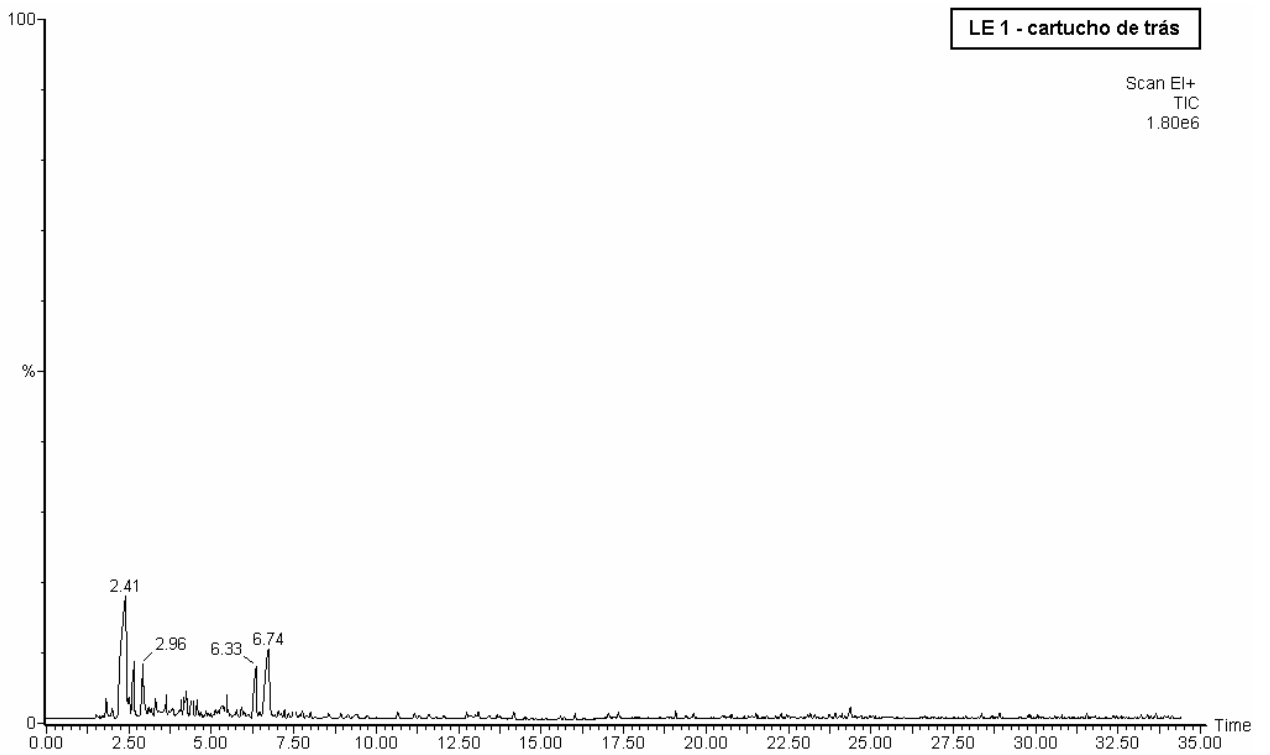


Figura 31 – Cromatograma referente à amostra LE1 (com câmara de fluxo) – cartucho de trás

As Tabelas 30 e 31 mostram os compostos encontrados<sup>8</sup> a partir dos cromatogramas das Figuras 30 e 31 (relativos à amostragem identificada como LE1), respectivamente.

TABELA 30 – Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra LE1

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Benzeno	2,55	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	90,2
3-(2-(dietilamino)etil)-indole	2,81	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	216	75,6
Metil ciclohexano	2,87	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	75,5
Tolueno	4,84	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	81,4
1-etil,2,4-dimetil ciclohexano	4,88	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	78,1
Etilbenzeno	5,53	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	89,3
1,4-dimetil benzeno (p-xileno)	6,33	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	81,9
1-metil etil benzeno	7,18	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	75,9
1-etil,3-metil benzeno	8,27	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	82,7
1,2,3-trimetil benzeno	9,25	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	91,3
1-fluor dodecano	9,36	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F	188	77,2
Indano	10,48	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	81,8
1-metil,3-propil benzeno	10,97	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	97,3
1-etil,2,4-dimetil benzeno	11,17	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	90,4
1-etil,2,3-dimetil benzeno	11,80	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	82,3
1,2,4,5-tetrametil benzeno	13,98	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	84,7
1,2,3,4-tetrahidro naftaleno	14,29	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	89,9
2,3-dihidro,1,1-dimetil,1-indano	15,22	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146	90,7
1,2,3,4-tetrahidro,6-metil naftaleno	16,80	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146	88,4
1-etilideno,1-indano	17,44	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	80,7
Ácido 9,12-octadecadienóico	19,19	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	81,1
Dibutil ftalato	25,27	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	78,8
1-cloro octadecano	28,96	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl	288	78,6

TABELA 31 – Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra LE1

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Dietil cianamida	2,96	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	98	75,1
Etil benzeno	6,33	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	92,3

As Figuras 32 e 33 apresentam, respectivamente, os cromatogramas obtidos referentes às amostras LE2 (amostragem com câmara de fluxo na LE) - cartucho da frente e de trás – respectivamente.

<sup>8</sup> Os compostos relacionados nesta seção (análise qualitativa) são os mais prováveis, fornecidos pelo *software* do TurboMass (ver coluna referente à probabilidade do composto, que refere-se à probabilidade de o composto identificado ser de fato o composto amostrado/analísado). Foram considerados (como mais prováveis) apenas os compostos com probabilidade igual ou superior a 75,0% [abaixo deste valor, as chances de haver efeito do “tipo dobro” (2 compostos eluidos ao mesmo tempo) são maiores].



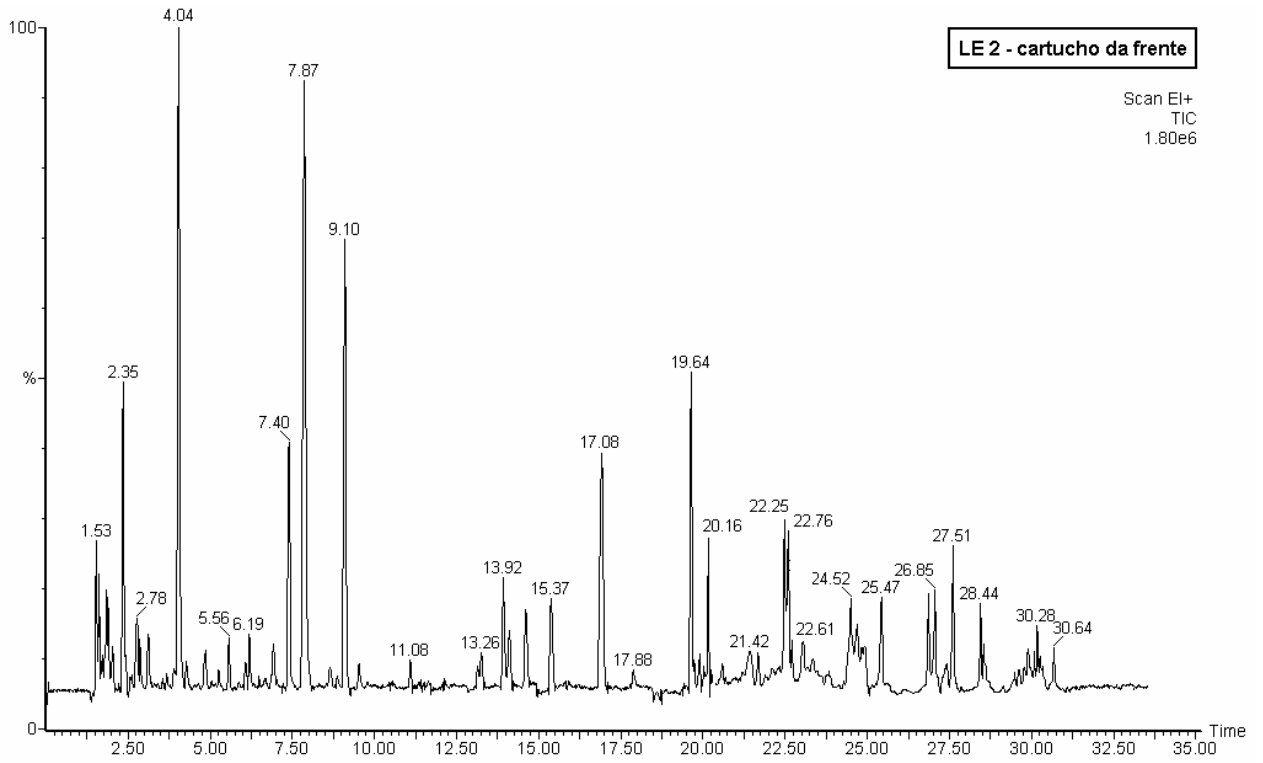


Figura 32 – Cromatograma referente à amostra LE2 (com câmara de fluxo) – cartucho da frente

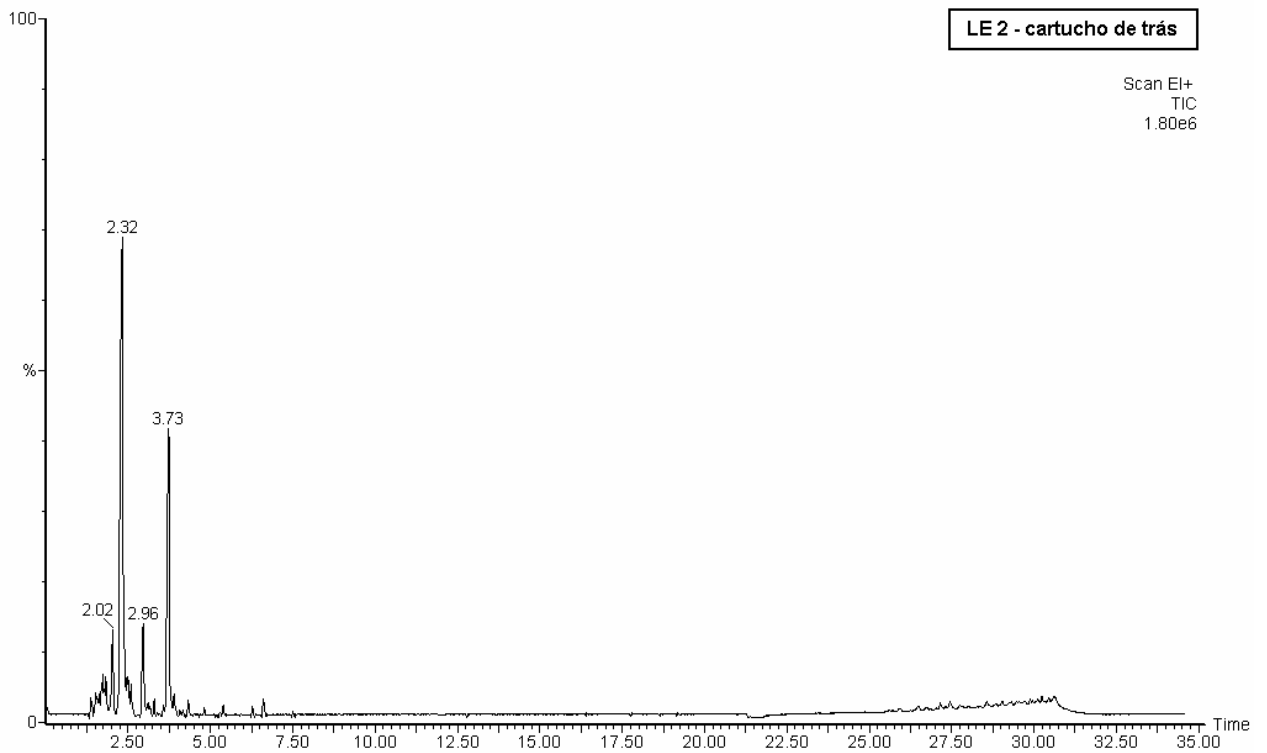


Figura 33 – Cromatograma referente à amostra LE2 (com câmara de fluxo) – cartucho de trás

As Tabelas 32 e 33 mostram os compostos encontrados a partir dos cromatogramas das Figuras 32 e 33 (relativos à amostragem identificada como LE2), respectivamente.

TABELA 32 – Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra LE2

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Ácido propanóico	1,84	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	86,7
Benzeno	2,35	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	87,7
3-(2-(dietilamino)etil)-indole	2,76	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	216	82,4
5-hidróxi,4-metil,6-hepten-3-ona	2,87	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	76,6
Dietilcianamida	3,12	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	98	79,8
Tolueno	4,04	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	91,0
1,4-dimetil ciclohexano	4,28	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	88,2
1-fluor dodecano	4,85	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F	188	75,4
Etilbenzeno	7,40	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	85,5
1,3-dimetil benzeno (m-xileno)	7,87	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	93,4
Bromo cicloheptano	8,64	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Br	176	90,4
1,4-dimetil benzeno (p-xileno)	9,10	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	89,9
1-metil etil benzeno	11,10	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	88,0
1,2,3-trimetil benzeno	15,37	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	79,3
2,2,4,4,6,8,8-heptametil nonano	17,08	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	93,2
3-fenil but-1-eno	21,35	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	76,6
1,2,4,5-tetrametil benzeno	21,86	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	80,4
4-etenil,1,2-dimetil benzeno	22,10	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	87,7
Naftaleno	22,61	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	85,7
3,8-dimetil decano	22,70	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	76,3
1-dotriacontanol	22,76	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O	466	79,8
2,3-dihidro,4,7-dimetil,1-indano	23,24	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146	84,2
2-metil naftaleno	23,50	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	77,4
1,5-difenil,1,4-pentadiin-3-ol	24,52	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O	232	91,1
Metil éster ácido 1-naftalenoacético	25,47	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	200	82,9
Tetrapentacontano	27,51	C <sub>54</sub> H <sub>110</sub>	758	78,8
2,2'-divinilbenzofenona	30,64	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O	234	94,2

TABELA 33 – Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra LE2

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Dietil cianamida	2,96	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	98	79,7
Tolueno	3,73	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	90,2

As Figuras 34 e 35 apresentam, respectivamente, os cromatogramas obtidos referentes às amostras LE3 (amostragem sem câmara de fluxo na LE) - cartucho da frente e de trás – respectivamente.

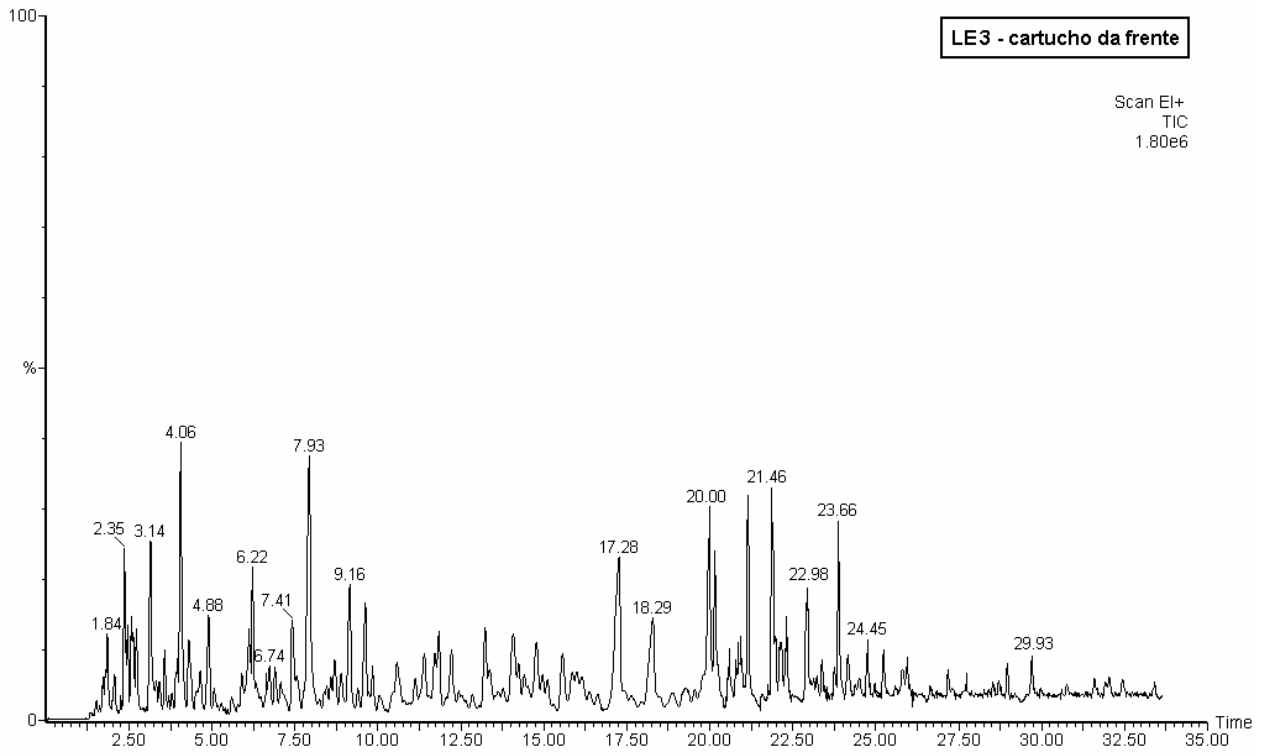


Figura 34 – Cromatograma referente à amostra LE3 (sem câmara de fluxo) – cartucho da frente

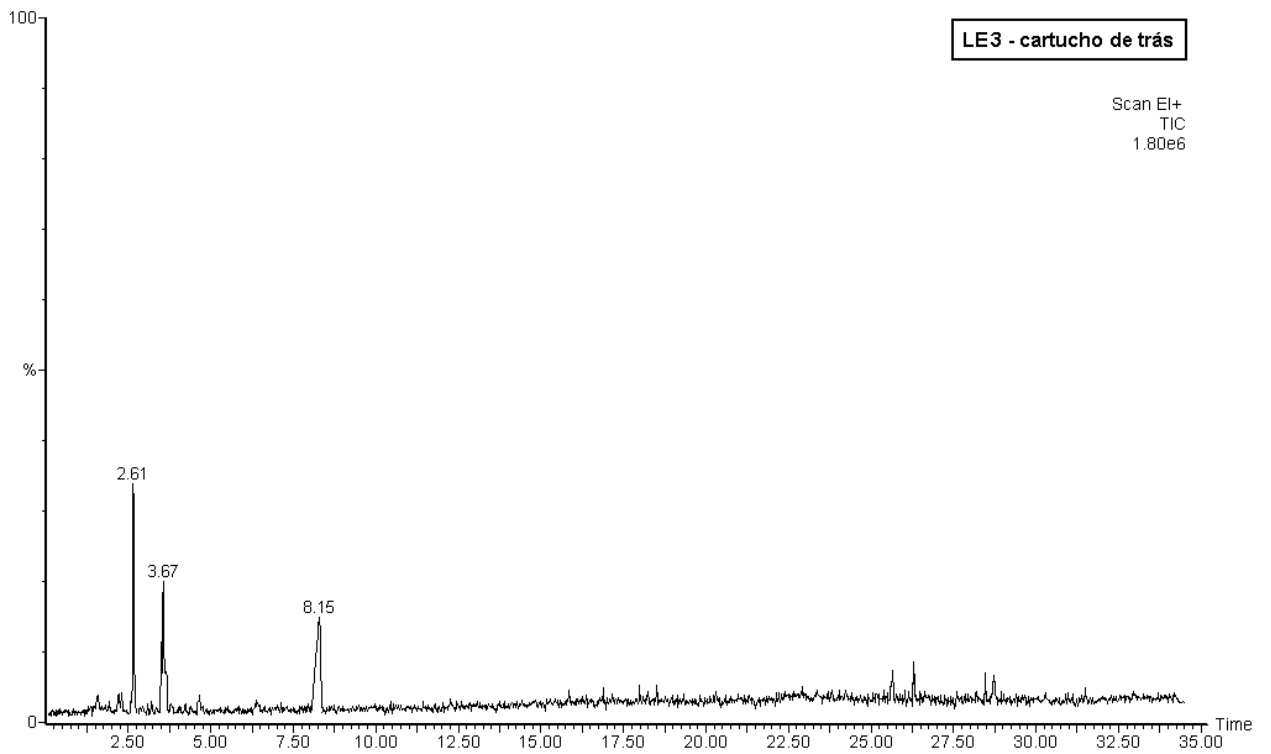


Figura 35 – Cromatograma referente à amostra LE3 (sem câmara de fluxo) – cartucho de trás

As Tabelas 34 e 35 mostram os compostos encontrados a partir dos cromatogramas das Figuras 34 e 35 (relativos à amostragem identificada como LE3), respectivamente.

TABELA 34 – Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra LE3

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Tolueno	4,06	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	76,5
1,4-dimetil ciclohexano	4,29	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	81,2
1-etil,2-metil ciclopentano	4,65	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	80,9
1,2,4-trimetil ciclohexano	6,90	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	86,4
Etilbenzeno	7,41	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	92,4
1,4-dimetil benzeno (p-xileno)	9,16	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	77,7
6,8-dodecadien-1-ol	10,57	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	75,1
1,2,3,4-tetrametil ciclohexano	13,23	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	79,9
1-etil,4-metil benzeno	14,07	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	80,8
1,2,3-trimetil benzeno	17,26	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	83,3
1-fluor dodecano	18,29	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F	188	93,0
1,16-hexadecanodiol	20,36	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	258	90,1
Decahidro naftaleno	20,78	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	86,6
Butil benzeno	20,91	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	84,8
1-metilpropil benzeno	21,09	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	77,2
1-etil,2,4-dimetil benzeno	21,46	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	77,6
3,8-dimetil decano	21,71	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	79,0
Pentil ciclohexano	22,12	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154	83,3
Cloro ciclopentano	22,19	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Cl	132	83,4
4-etenil,1,2-dimetil benzeno	22,32	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	85,6
4-metil,1-deceno	23,36	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154	77,2
2-metil naftaleno	23,66	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	75,8
1,4-dimetil naftaleno	24,45	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	76,3
Difenil amina	25,20	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	169	91,5
Dibutil ftalato	29,93	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	86,1

TABELA 35 – Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra LE3

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
1-fluor dodecano	2,61	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F	188	77,8
1,3,5-cicloheptatrieno	3,67	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	81,0

As Figuras 36 e 37 apresentam, respectivamente, os cromatogramas obtidos referentes às amostras LEA (amostragem às margens da lagoa de estabilização aerada) - cartucho da frente e de trás – respectivamente.

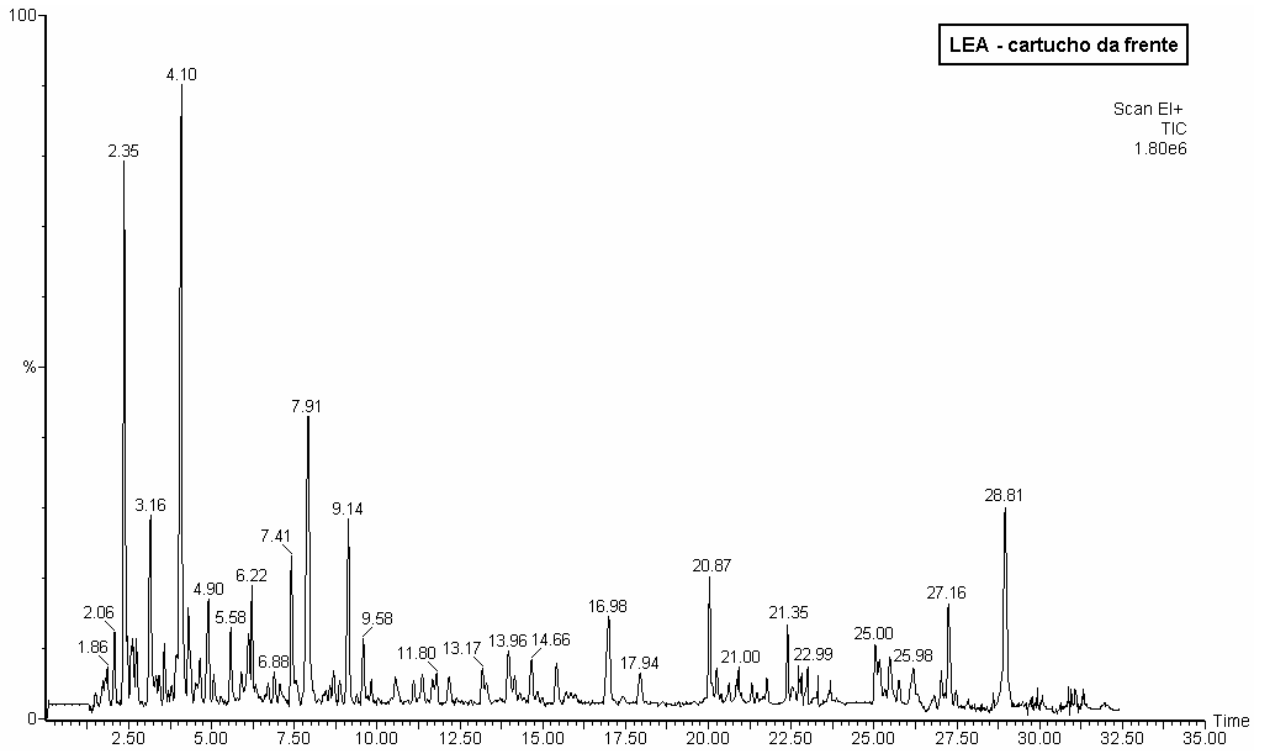


Figura 36 – Cromatograma referente à amostra LEA – cartucho da frente

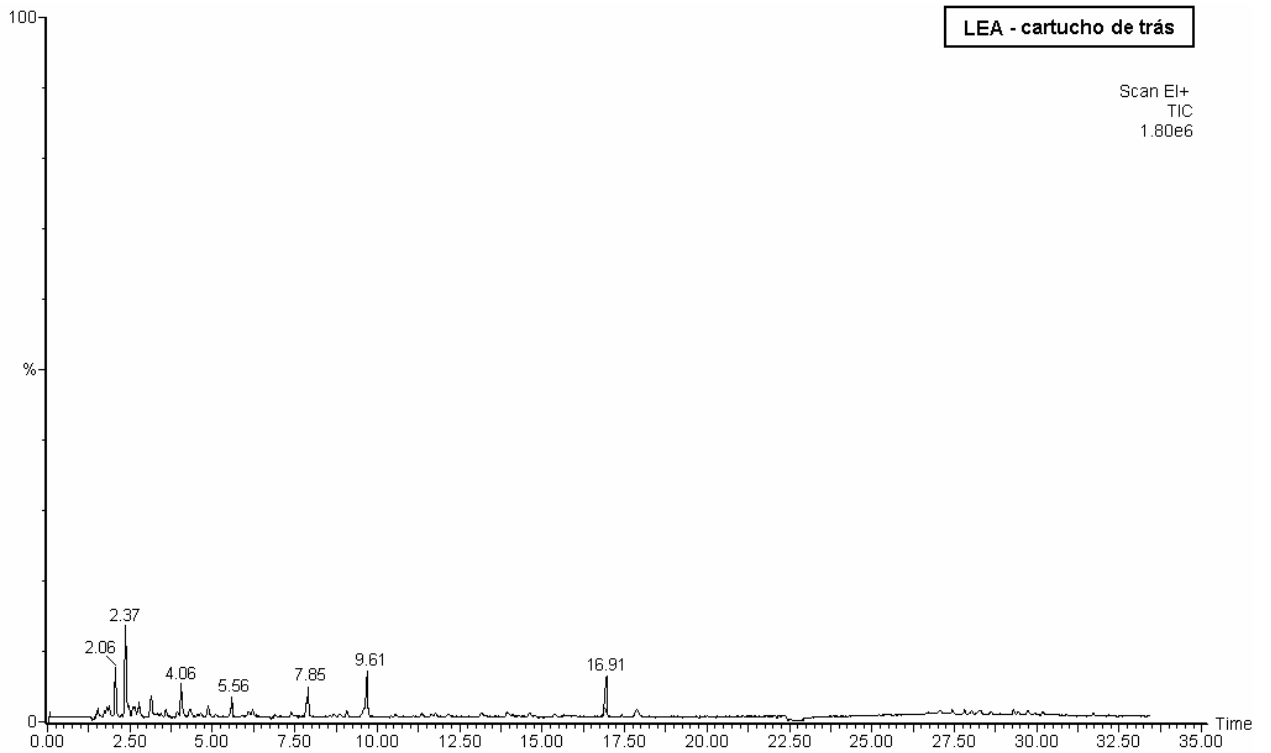


Figura 37 – Cromatograma referente à amostra LEA – cartucho de trás

As Tabelas 36 e 37 mostram os compostos encontrados a partir dos cromatogramas das Figuras 36 e 37 (relativos à amostragem identificada como LEA), respectivamente.

TABELA 36 - Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra LEA

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Benzeno	2,35	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	76,2
3,6-dimetil octano	2,74	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	81,5
Dietilcianamida	3,16	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	98	80,5
Ácido 2-propanóico	3,34	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	184	77,8
Tolueno	4,10	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	94,3
1,4-dimetil ciclohexano	4,29	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	75,1
1-fluor dodecano	4,90	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F	188	89,3
1,3-dimetil benzeno (m-xileno)	7,91	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	78,6
1-etil,3-metil ciclohexano	8,69	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	75,3
1,4-dimetil benzeno (p-xileno)	9,14	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	76,0
1-bromo-3-metil ciclohexano	9,82	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Br	176	79,7
6,8-dodecadien-1-ol	10,55	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	78,6
1-etil,4-metil benzeno	13,96	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	89,6
1-etil,3-metil benzeno	14,66	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	90,8
2,2,4,4,6,8,8-heptametil nonano	17,96	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	84,3
1,2-dimetil,4-etil benzeno	20,87	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	89,3
1-metil indano	21,35	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	79,0
1,2,3,4-tetrahidro naftaleno	22,36	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	76,8
1-dotriacontanol	22,80	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O	466	77,7
1-etil,3-(1-metiletil) benzeno	22,87	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	148	87,3
2-etil,2,3-dihidro,1-indano	22,99	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146	87,0
1,2,3,4-tetrahidro,5-metil naftaleno	23,27	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146	89,4
2-metil naftaleno	23,61	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	75,8
1,5-difenil,1,4-pentadiin-3-ol	25,00	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O	232	76,1
1-cloro octadecano	28,81	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl	288	77,9

TABELA 37 - Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra LEA

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Benzeno	2,37	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	90,7
Dietilcianamida	3,14	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	98	82,6
Tolueno	4,06	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	87,0
1-fluor dodecano	5,56	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F	188	80,8
1,2,3-trimetil benzeno	16,91	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	75,8

As Figuras 38 e 39 apresentam, respectivamente, os cromatogramas obtidos referentes às amostras CPE (caixa de passagem) - cartucho da frente e de trás - respectivamente.

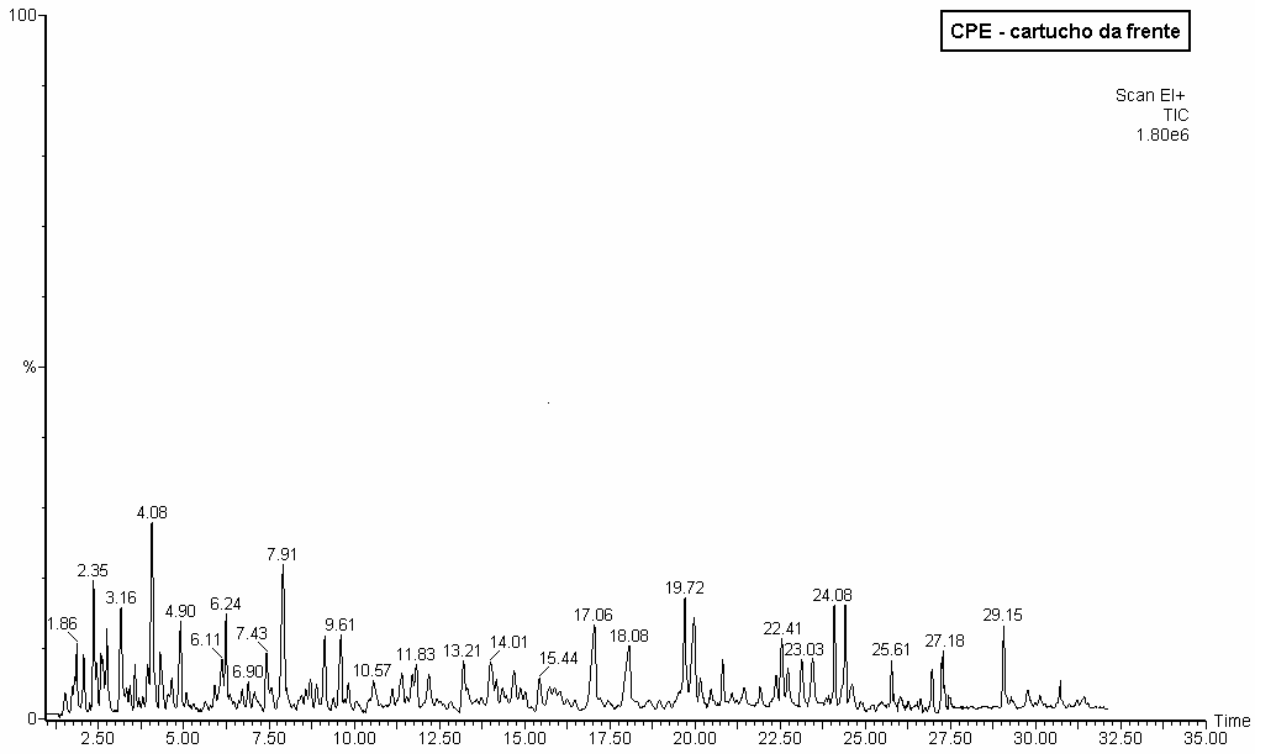


Figura 38 – Cromatograma referente à amostra CPE – cartucho da frente

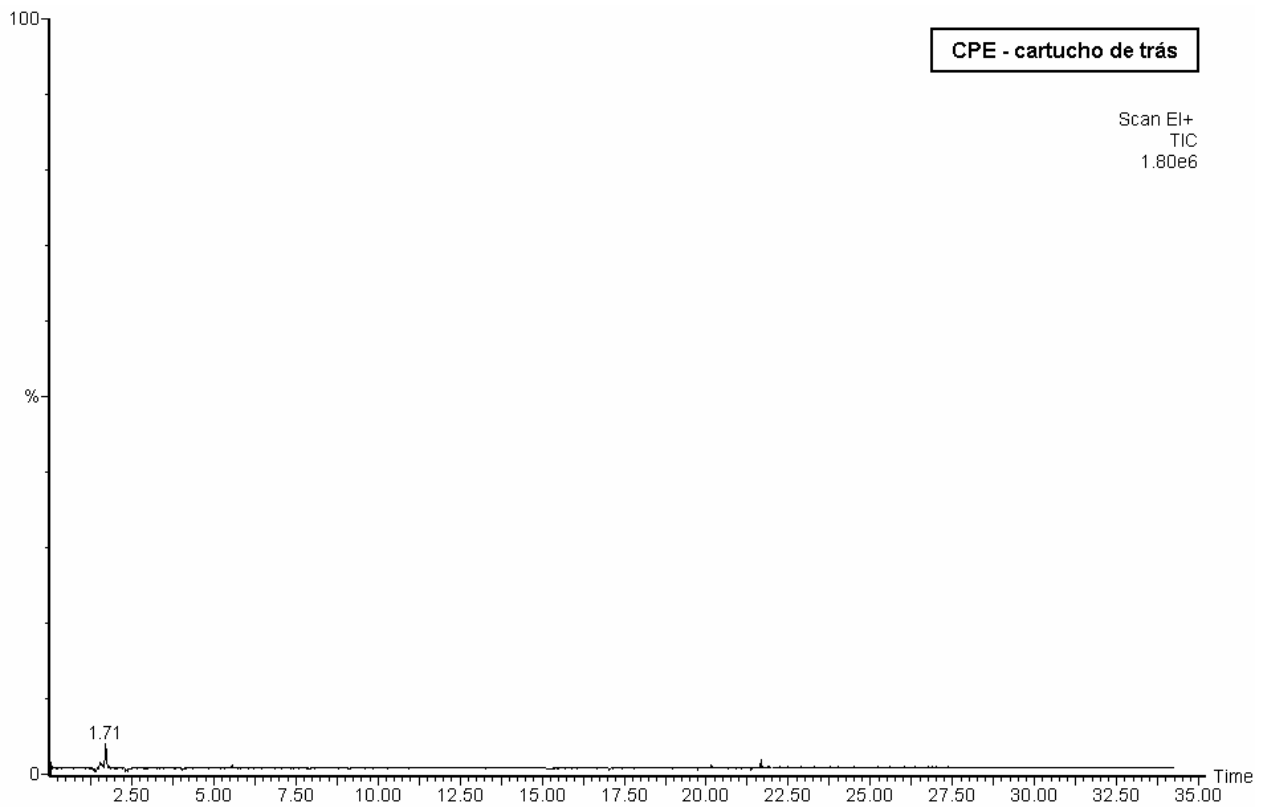


Figura 39 - Cromatograma referente à amostra CPE – cartucho de trás

A Tabela 38 mostra os compostos encontrados a partir do cromatograma da Figura 38.

TABELA 38 - Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra CPE

<b>Nome do composto</b>	<b>t<sub>R</sub> (min)</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Peso molecular</b>	<b>% Probab.</b>
Dietilcianamida	3,16	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	98	75,2
1,2,3-trimetil ciclopentano	3,56	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	81,0
Tolueno	4,08	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	77,8
Etil ciclohexano	6,11	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	76,3
1,3-dimetil benzeno (m-xileno)	7,91	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	78,9
2,2,6-trimetil octano	9,61	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	90,8
1,2,3,4-tetrametil ciclohexano	13,21	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	89,5
1,11-dodecadieno	20,27	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	166	86,4
Decahidro naftaleno	20,72	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	90,7
3-fenil but-1-eno	21,37	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	87,1
4-etil,1,2-dimetil benzeno	21,84	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	85,0
1-metil ciclodeceno	21,95	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152	91,7
2,5,5-trimetil,3-fenil ciclohexanona	23,03	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	216	79,1
1,1,3-trimetil,2,3-dihidro,1-indano	24,08	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	160	88,2
1,3-dimetil naftaleno	24,28	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	75,1
2-metil naftaleno	24,36	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	79,3
Fenil etino	25,61	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	102	82,7
Tetrapentacontano	26,88	C <sub>54</sub> H <sub>110</sub>	758	85,5
1-cloro octadecano	29,15	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl	288	87,1

A análise qualitativa do cromatograma da Figura 39 não forneceu nenhum composto.

As Figuras 40 e 41 apresentam, respectivamente, os cromatogramas obtidos referentes às amostras SAO (separadora água/óleo) - cartucho da frente e de trás – respectivamente.



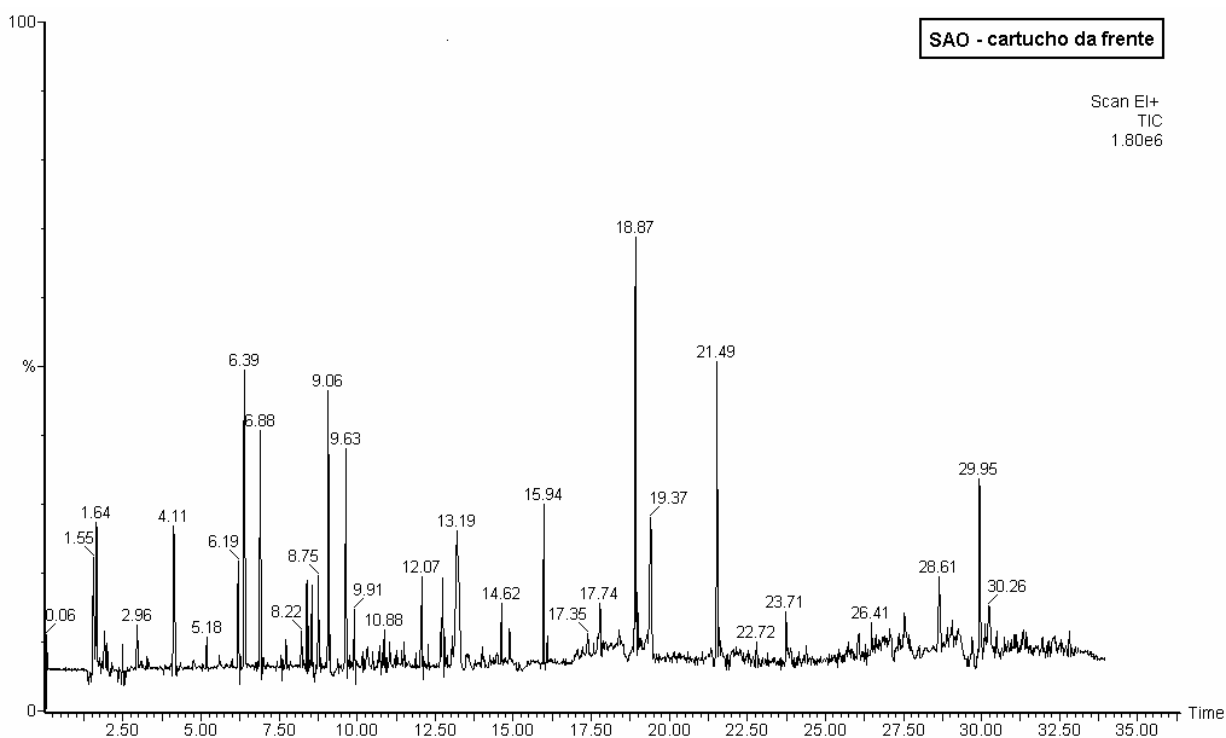


Figura 40 - Cromatograma referente à amostra SAO – cartucho da frente

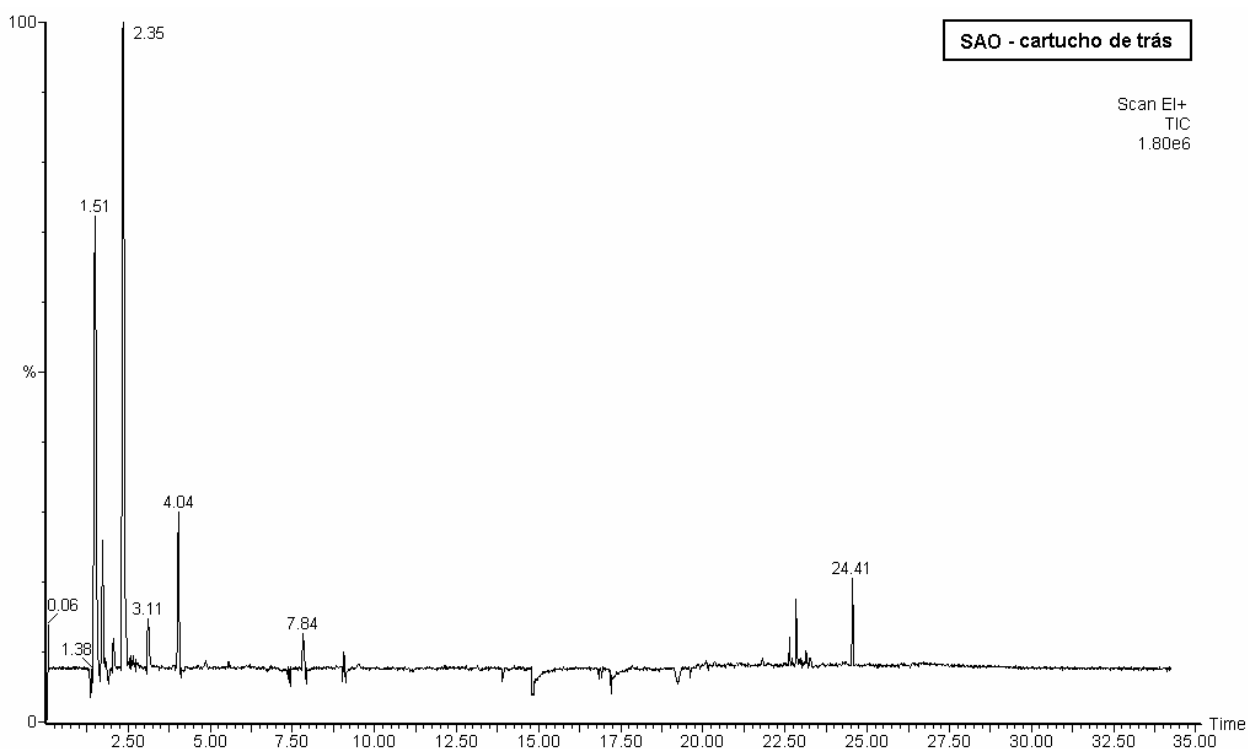


Figura 41 - Cromatograma referente à amostra SAO – cartucho de trás

As Tabelas 39 e 40 mostram os compostos encontrados a partir dos cromatogramas das Figuras 40 e 41 (relativos à amostragem identificada como SAO), respectivamente.

TABELA 39 – Relação de compostos encontrados no cartucho da frente da amostra SAO

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Ácido propanóico	1,64	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	79,3
Tolueno	4,11	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	89,1
1,4-dimetil benzeno (p-xileno)	6,39	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	75,8
1-etil,2-metil benzeno	8,75	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	78,4
Indano	9,93	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	88,9
1-etil,2,4-dimetil benzeno	12,07	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	90,8
3,8-dimetil decano	16,05	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	93,4
1,5-difenil,1,4-pentadiin-3-ol	21,49	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O	232	84,0
Dibutil ftalato	22,72	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	80,4
2-metil pentadeceno	23,71	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224	79,3
1-fluor dodecano	24,41	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F	188	75,8
Ácido 1,2-benzeno dicarboxílico	25,95	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> O <sub>4</sub>	530	76,6
1,1-difenil,3-dimetilsili propadieno	26,41	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> Si	264	80,6
1-cloro octadecano	28,61	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl	288	81,1

TABELA 40 – Relação de compostos encontrados no cartucho de trás da amostra SAO

Nome do composto	t <sub>R</sub> (min)	Fórmula	Peso molecular	% Probab.
Ciclohexano	2,35	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	85,6
1,1':3',1''-terfenil-2'-ol	24,41	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O	246	90,9

As Figuras 42, 43, 44 e 45 mostram, respectivamente, os cromatogramas referentes aos brancos de laboratório, das lagoas, da CPE e da SAO.

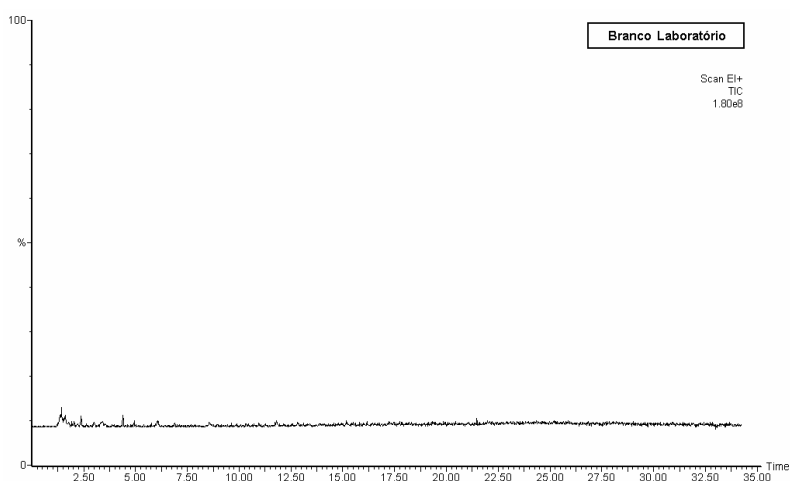


Figura 42 – Cromatograma referente ao branco de laboratório

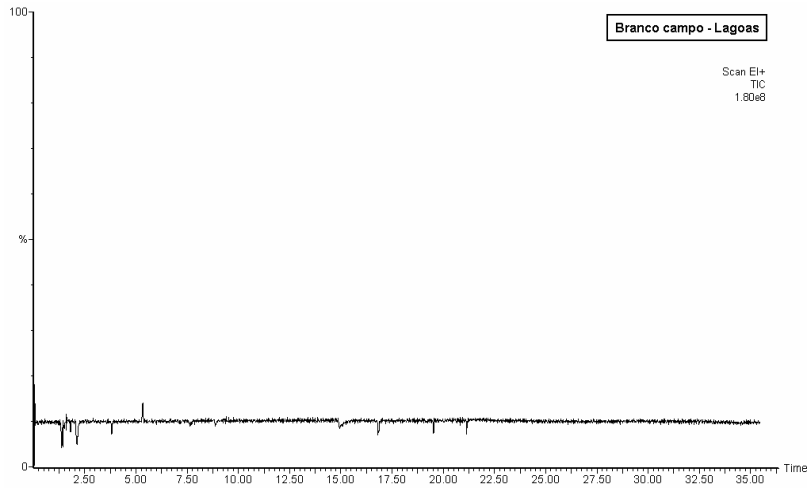


Figura 43 – Cromatograma referente ao branco das lagoas

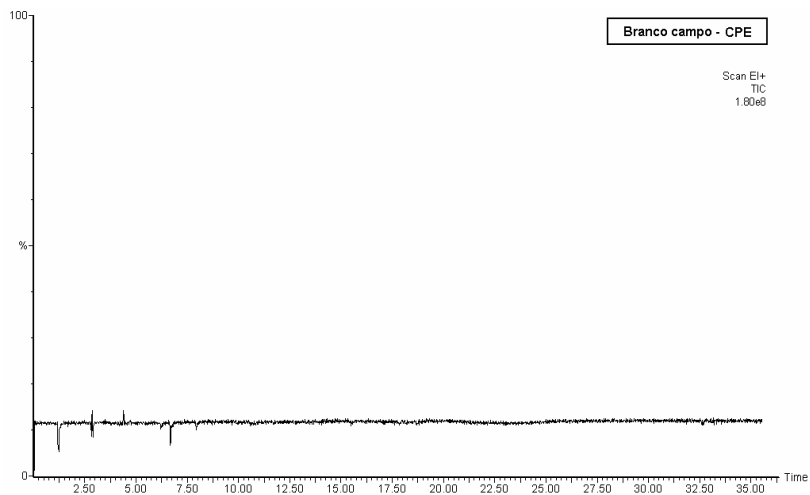


Figura 44 – Cromatograma referente ao branco da CPE

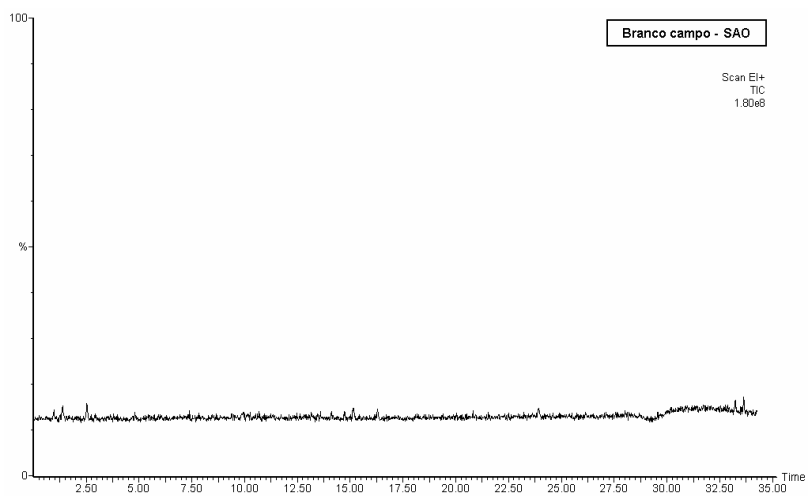


Figura 45 – Cromatograma referente ao branco da SAO

Em todos os casos o primeiro leito foi insuficiente para a retenção completa dos compostos (pelos menos para os parâmetros de amostragem estabelecidos), com exceção da amostra CPE, onde o segundo cartucho mostrou apenas ruídos (picos pequenos, sem relação com nenhum composto). Este fato demonstrou a importância (e, portanto, necessidade) da amostragem com cartuchos duplos (pelo menos nos casos onde o volume amostrado é expressivo), tendo em vista a limitação do primeiro leito adsorvente. Esta limitação pode estar relacionada ao comprimento deste leito e esta, por sua vez, à limitação por parte do equipamento. Um cartucho com um leito adsorvente maior impediria o “breakpoint” e, conseqüentemente a contaminação do segundo leito. Com relação ao banho de gelo, o sistema de condensação de umidade funcionou bem, uma vez que as análises não apontaram traços de água.

Com relação às amostras identificadas como LE1 e LE2, do total de compostos identificados (Tabelas 30 e 31; 32 e 33, respectivamente), mais da metade (nos dois casos) tratava-se de hidrocarbonetos aromáticos, incluindo HPA (tóxicos, devido à presença do anel benzênico); seguido pelos hidrocarbonetos parafínicos (alifáticos e cíclicos), ocorrendo ainda compostos de outras funções orgânicas como álcoois, fenóis, amidas, aminas, cetonas, ácidos orgânicos e indóis, todos compostos odorantes (principalmente os ácidos e indóis). Além disso, nos 4 cromatogramas referentes a estas duas amostragens, os maiores picos (e, portanto, os compostos de maior concentração) referem-se também aos HC aromáticos; no caso da amostra LE2 (conforme a Figura 32), fica bem evidenciado que estes HC de maior concentração são justamente os BTEX.

A amostra LE3 forneceu cromatograma muito similar àqueles obtidos a partir da amostragem com câmara de fluxo no que se refere a tamanho e número de picos. Do total de compostos identificados (Tabelas 34 e 35), quase a metade deles trata-se de aromáticos e um terço de hidrocarbonetos parafínicos; também foram verificados compostos de outras funções orgânicas, tal como nas amostragens com câmara. É importante ressaltar que nesta amostragem houve uma grande influência de gases oriundos de outros processos da refinaria bem como de outras indústrias circunvizinhas à RPBC. Neste caso, além do vento, não havia câmara para aprisionar os gases, tal como nas duas amostras anteriores.

No local da coleta da amostra LEA (ponto B da Figura 16) havia uma névoa intensa no momento da amostragem, proveniente do turbilhonamento provocado pela aeração mecânica desta lagoa (Figura 18). Pelo odor que se encontrava o local, poderia ser esperado um cromatograma com picos bem mais representativos e um segundo cartucho com muito mais

picos. Ocorre que o sentido do vento no momento da amostragem era sul (sentido LE→LEA) e, portanto, o ar avaliado teve bastante influência da LE (ao norte do ponto B) bem como de outras fontes, o que fez com que estes dois cromatogramas (referente às amostras LE3 e LEA) tivessem resultados muito parecidos.

As amostras CPE e SAO mostraram compostos da mesma natureza que os locais referidos anteriormente, porém em menor concentração (como a CPE, que mostrou picos sensivelmente inferiores em relação aos demais) ou em menor número (como a SAO), evidenciando assim uma maior insalubridade na região das lagoas. Este fato foi facilmente comprovado durante as amostragens; qualquer que fosse o local em meio às lagoas, o odor percebido era muito forte, o que não ocorria com tanta intensidade em outros locais da ETDI. Fatores próprios das lagoas como grande área superficial, agitação do efluente, temperaturas elevadas, contribuem para um maior particionamento de gases para o ar e, conseqüentemente, para uma maior percepção do odor.

De modo geral e independentemente do local da amostragem, todos os cromatogramas (amostrados ou não com câmara de fluxo) apontaram compostos muito comuns (os cromatogramas praticamente repetiram os mesmos compostos).

O fato de ter-se considerado apenas os compostos com probabilidade superior a 75,0% deixou de fora compostos também identificados nos cromatogramas (porém não reportados em suas respectivas tabelas) e certamente coadjuvantes na formação do odor. Na identificação das substâncias, não é suficiente “confiar” na resposta do banco de dados do equipamento (que fornece o composto mais provável). Esta proposta deve sempre ser avaliada em conjunto com o tempo de retenção do composto (pré-determinado nas mesmas condições de análise das amostras).

Nenhum dos cartuchos de contra-prova (brancos) apresentou contaminação.

Em campanhas anteriores, foram avaliados outros locais (além da ETDI) incluindo pontos fora da refinaria. Estes locais compreenderam a unidade de coqueamento retardado 1, a casa de controle da estação de tratamento de despejos industriais (próxima ao separador água e óleo), a Escola Estadual Afonso Schmidt (no centro de Cubatão) e a Vila Elisabeth (próxima à ETDI da RPBC). Tanto dentro quanto fora da RPBC, foram encontrados compostos muito similares aos apresentados neste trabalho. Entretanto, devido às diferenças nos parâmetros dos métodos (de amostragem, do DTA, do CG e de detecção) utilizados naquela e nesta campanha, o número de compostos adsorvidos e/ou detectados na campanha deste trabalho foi muito superior àquela. Ainda assim, mesmo os pontos avaliados fora da refinaria detectaram a presença de BTEX, vários hidrocarbonetos parafínicos e aldeídos, provando que mesmo em

pontos alheios à RPBC há uma exposição da população a estes gases (mesmo não havendo percepção de odores no momento da amostragem, como foi o caso) (QUEIROZ e LISBOA, 2002). Provavelmente, se aquela<sup>9</sup> campanha tivesse sido analisada sob os parâmetros desta, o número de compostos detectados seria bem maior. Comparações como esta atestam a elevada influência que um ponto de emissão de gases exerce sobre outros (mesmo que distantes entre si). Assim, pode-se afirmar que nenhum cromatograma (dentre aqueles amostrados sem a câmara de fluxo) apresentou contaminantes exclusivos àquela fonte avaliada, mas uma mistura de várias fontes. Fatos como estes explicam ainda a similaridade dos cromatogramas obtidos em amostragens sem o uso da câmara, como ocorreu, por exemplo, entre as amostras LE3 e LEA.

Numa análise do uso da câmara de fluxo, pode-se afirmar que o uso desta é perfeitamente validado para este tipo de coleta (desde que todos os parâmetros de amostragem estejam em concordância), pois além de não interferir no processo de partição dos compostos, caracteriza bem a fonte avaliada uma vez que qualifica tais compostos como sendo exclusivos daquela fonte. A vazão de ar trabalhada foi de 5 L/min, valor máximo determinado pela USEPA. Trabalhar com vazões elevadas (como foi o caso) minimiza problemas de umidade (muito comuns em amostragens desta natureza) bem como de diferenças de pressão no interior da câmara (EKLUND, 1992). Além disso reduz significativamente o tempo de homogeneização antes da amostragem. Uma vazão de 2 L/min, por exemplo, implicaria num tempo morto de 1,5 h antes do início da coleta propriamente dita (ao invés de 37 minutos) o que estenderia em muito o período da campanha.

---

<sup>9</sup> Alguns parâmetros da campanha de Queiroz e Lisboa (2002): volume de amostragem entre 2 e 4 L de ar (muito inferior a esta campanha); *inlet split* (do DTA): 90 mL/min (valor muito alto, muitos compostos nem chegaram ao *trap cold*); *outlet split* (do DTA): 40 mL/min (também bastante elevado); demais parâmetros do DTA foram os mesmos; *mass range* (do espectrômetro): 35-150 (muitos fragmentos podem ter ficado de fora, impedindo a detecção do composto); rampa do CG: temperatura inicial do forno foi de 40 °C, mantida por 5 min; após este período o forno foi aquecido até 280 °C e mantido por 5 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### 4.3 Verificação da desodorização de efluentes líquidos via aeração

#### 4.3.1 Avaliação olfatométrica

A avaliação olfatométrica referente a 1ª etapa (aeração por 4 horas com cargas de aeração de 12, 24 e 36  $L_{ar}/L_{efluente}$  com difusor por jato de ar) teve como resultado as seguintes intensidades odorantes apontadas pelo júri (Figuras 46 e 47):

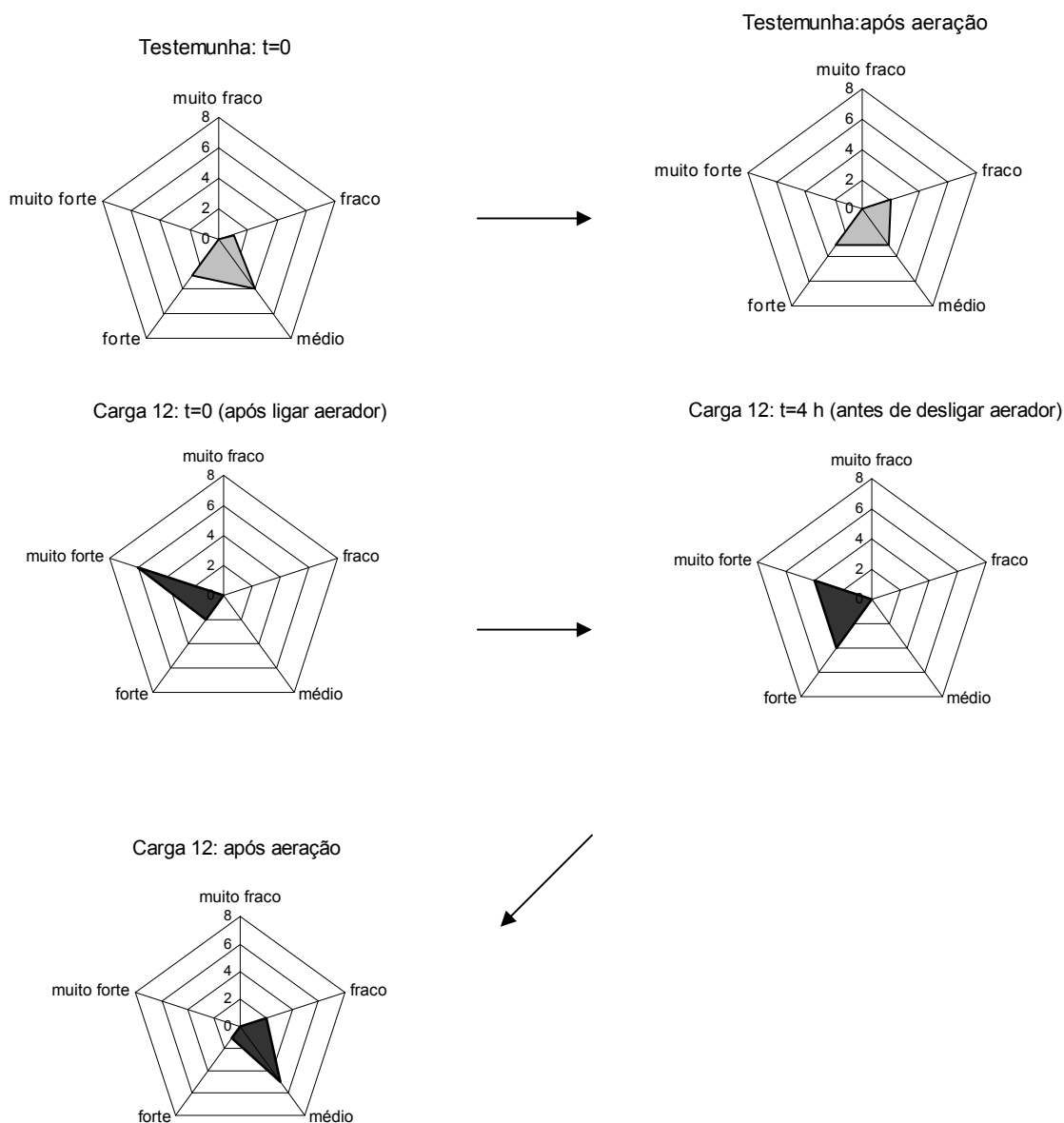


Figura 46 – Intensidades odorantes verificadas para os efluentes testemunha e com carga de aeração de 12  $L_{ar}/L_{efluente}$  por 4 horas com difusor por jato de ar.

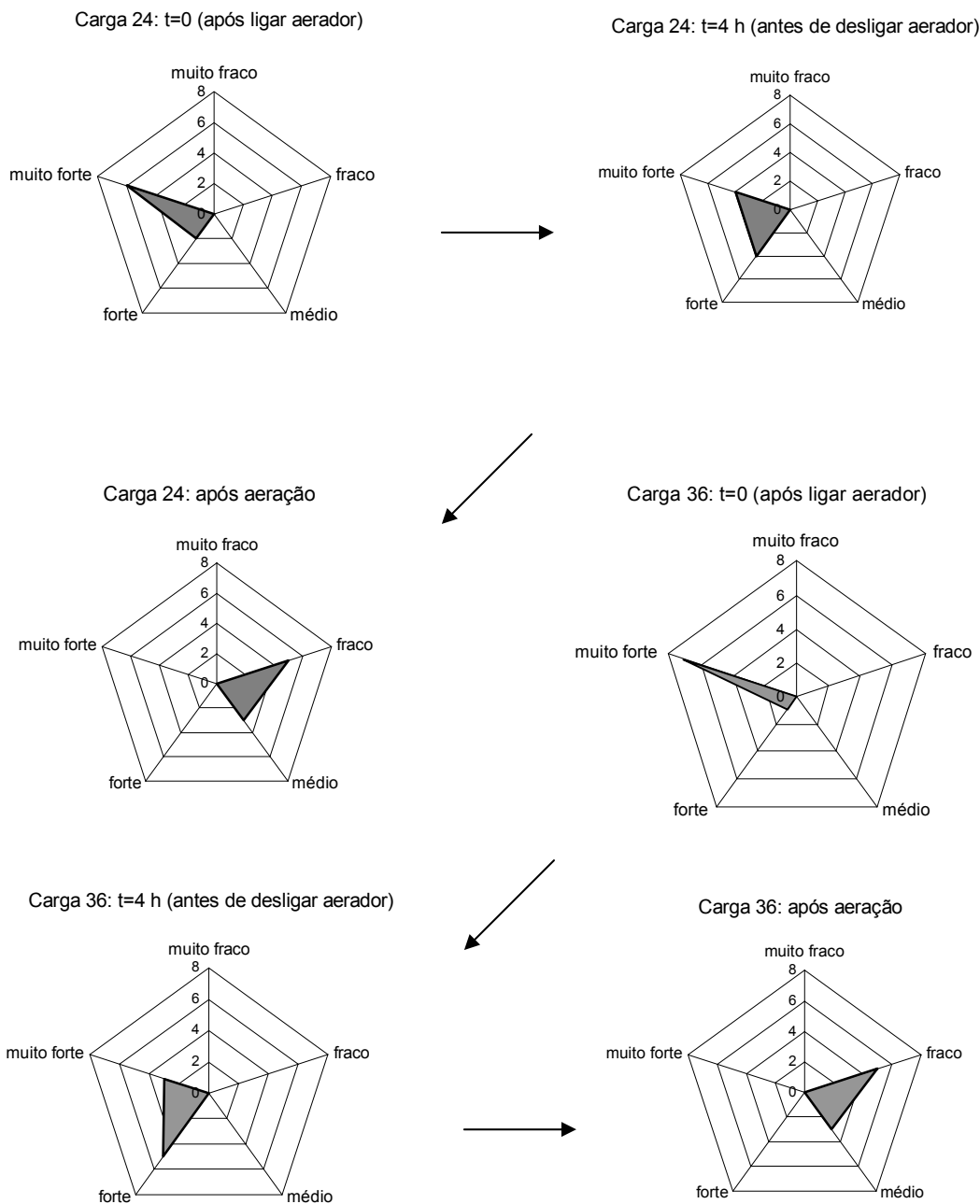


Figura 47 – Intensidades odorantes verificadas para os efluentes com cargas de aeração de 24 e 36  $L_{ar}/L_{efluente}$  por 4 horas com difusor por jato de ar.



A avaliação olfatométrica referente a 2ª etapa (aeração por 8 horas com carga de aeração de 24 e 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  com difusor por jato de ar) teve como resultado as seguintes intensidades odorantes apontadas pelo júri (Figuras 48 e 49):

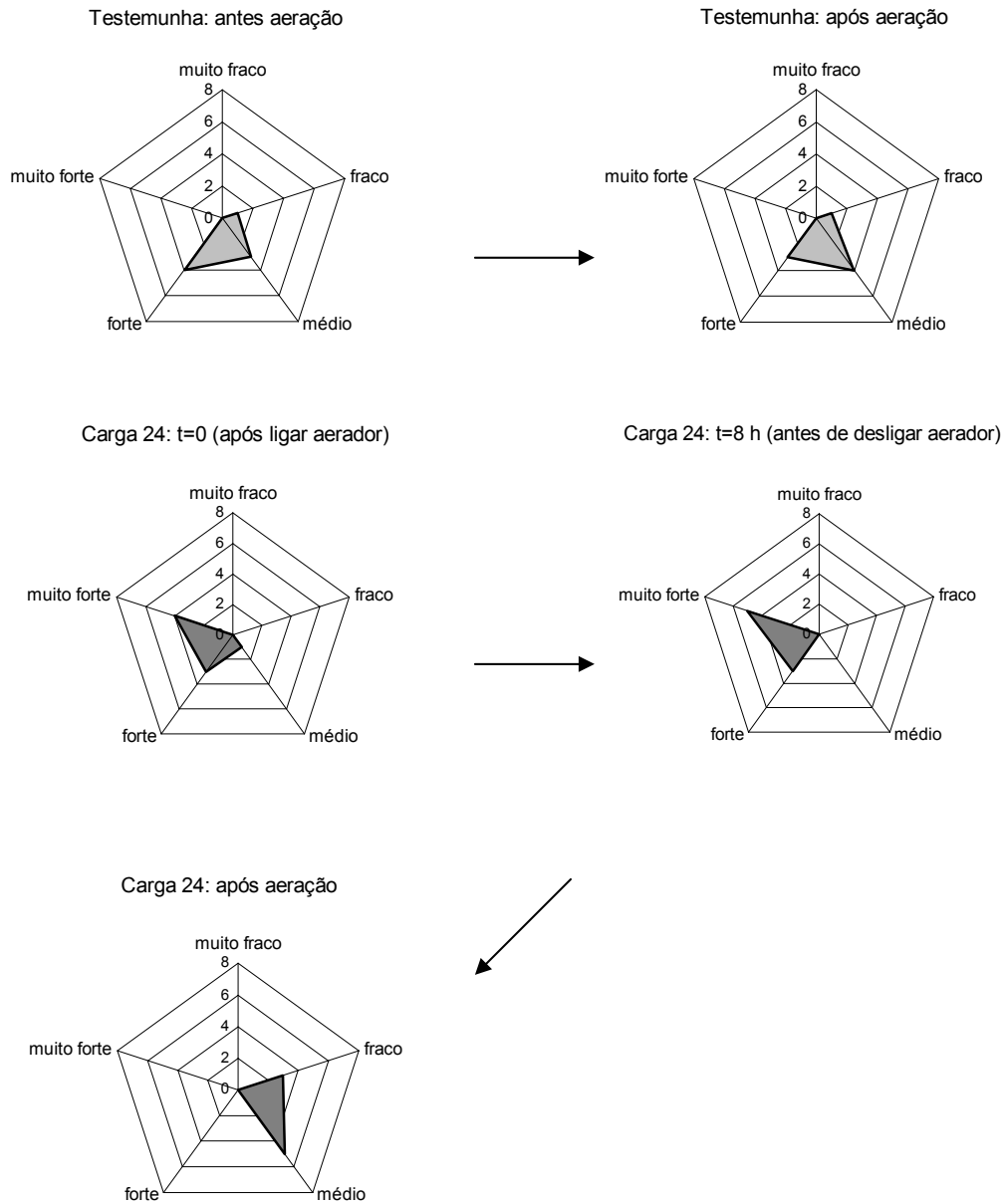


Figura 48 – Intensidades odorantes verificadas para os efluentes testemunha e com carga de aeração de 24  $L_{ar}/L_{efluente}$  por 8 horas com difusor por jato de ar.

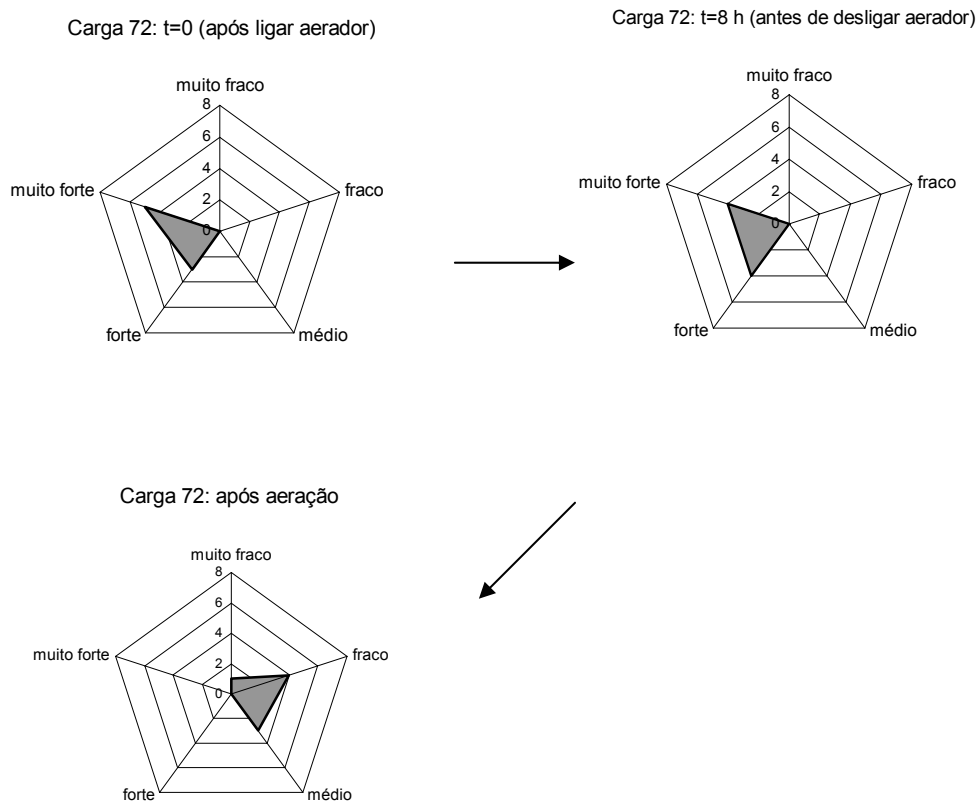


Figura 49 – Intensidades odorantes verificadas para o efluente com carga de aeração de 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  por 8 horas com difusor por jato de ar.

A avaliação olfatométrica referente a 3<sup>a</sup> etapa (aeração por 8 horas com carga de aeração de 12 e 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  com difusor poroso) teve como resultado as seguintes intensidades odorantes apontadas pelo júri (Figuras 50 e 51):

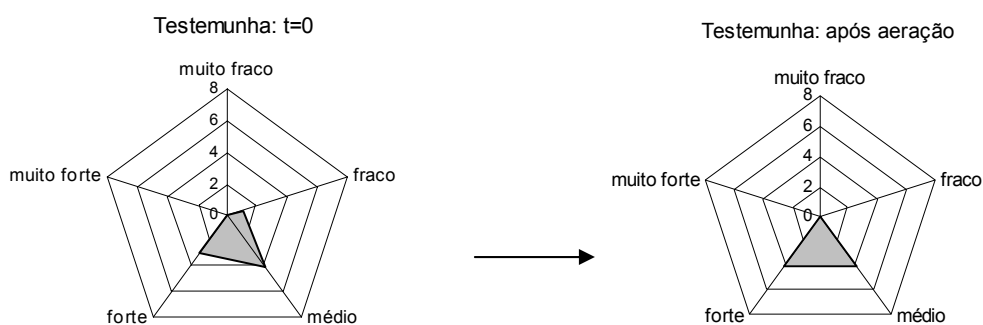


Figura 50 – Intensidades odorantes verificadas para o efluente testemunha na aeração de 8 horas com difusor poroso.

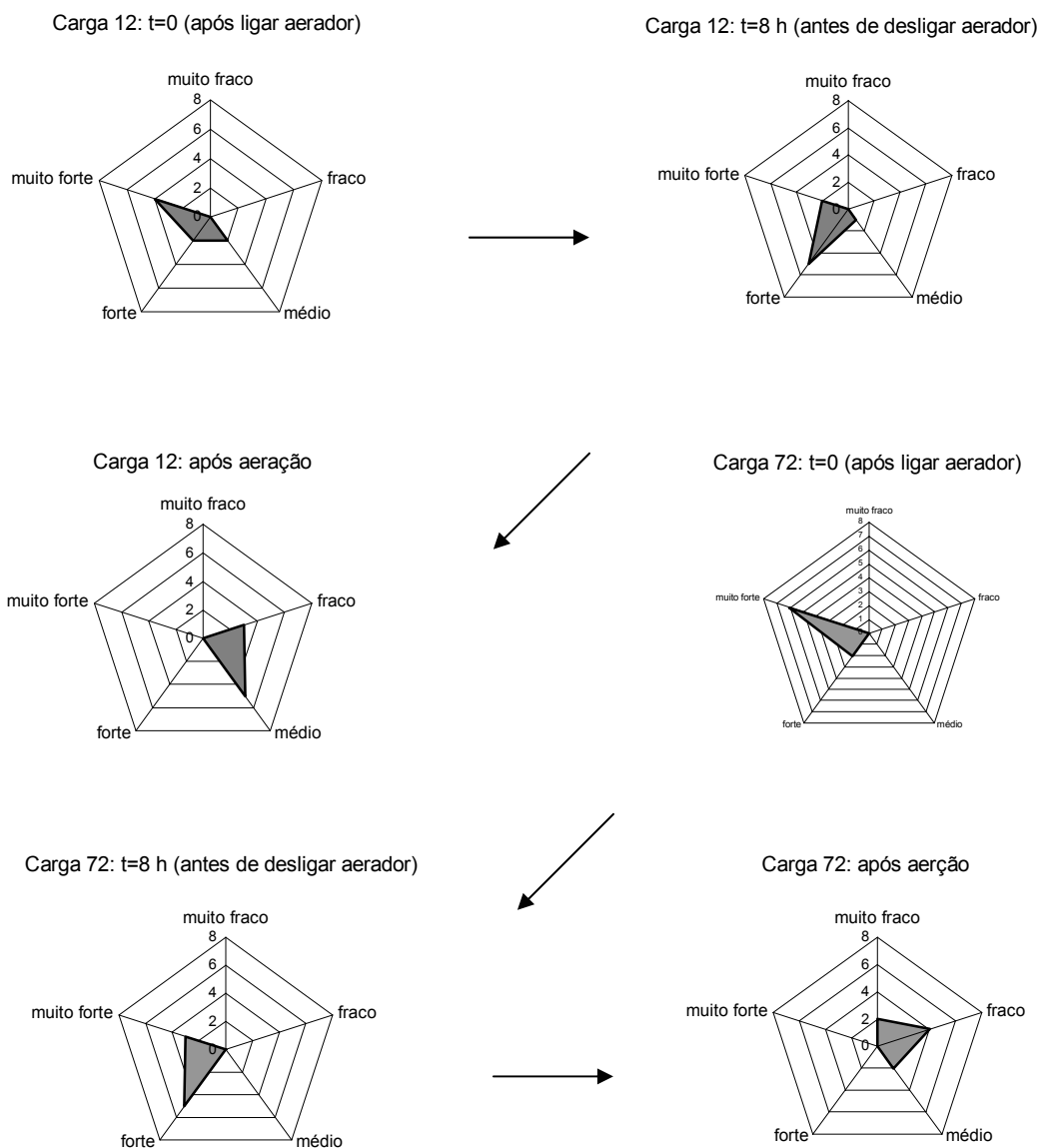


Figura 51 - Intensidades odorantes verificadas para os efluentes com cargas de aeração de 12 e 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  por 8 horas com difusor poroso.

Como já era esperado, em todas as corridas verificou-se um forte desprendimento dos gases odorantes durante a aeração, devido à turbulência gerada no efluente durante o processo. Nesta etapa, a intensidade odorante esteve sempre entre “forte” e “muito forte”, independente da carga de aeração aplicada.

Na 1ª corrida, pôde-se verificar que, durante a aeração à carga de 36  $L_{ar}/L_{efluente}$ , a intensidade odorante aproximou-se mais do nível “muito forte” que nas outras duas cargas, devido à maior agitação do meio. Este maior desprendimento dos gases, entretanto, não implicou necessariamente numa maior desodorização; após a aeração, os gráficos de intensidade para as cargas de 24 e 36  $L_{ar}/L_{efluente}$  foram análogos, porém apontando intensidades inferiores à carga de 12  $L_{ar}/L_{efluente}$ . Todas as três cargas mostraram eficácia na

desodorização do efluente (em relação ao efluente testemunha). Nos 3 casos, o júri apontou intensidade de odor inferior ao efluente não-aerado; no total, 50% do júri apontou intensidade “fraca” após aeração, 46% “média” e apenas 4% “forte” (este na carga de 12  $L_{ar}/L_{efluente}$ ) contra 25% “fraca”, 37,5% “média” e 37,5% “forte” no caso do testemunha (após 4 horas).

Na 2ª corrida, o tempo mais prolongado de aeração representou um ganho muito baixo em termos de desodorização (comparando-se com as cargas de 24 e 36  $L_{ar}/L_{efluente}$  da corrida 1), considerando-se que agora o tempo do processo foi duplicado (8 horas ao invés de 4). Pela análise dos gráficos, o fato de a carga de 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  ser 3 vezes superior a de 24 não implicou numa desodorização muito significativa. Todas as duas cargas avaliadas mostraram eficácia na desodorização do efluente (em relação ao efluente testemunha). Nos dois casos, o júri apontou intensidade de odor inferior ao efluente não-aerado; no total, 6,2% do júri apontou intensidade “muito fraca” após aeração, 43,8% “fraca” e 50% “média” contra 12,5% “fraca”, 50% “média” e 37,5% “forte” no caso do testemunha (após 8 horas).

Na 3ª corrida (8 horas com difusor poroso), a diferença entre as cargas de 12 e 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  foi bastante representativa. Na carga de 12  $L_{ar}/L_{efluente}$ , 38% do júri percebeu intensidade “fraca” e 62% “média”; na carga de 72, 25% disse ser “muito fraca” a intensidade odorante, 50% “fraca” e apenas 25% “média”. Dentre todos os gráficos avaliados (incluindo todas as corridas, após aeração), a carga de 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  da corrida 3 foi a mais eficiente na desodorização do efluente, pois além da elevada carga de aeração, contava-se ainda com a utilização de difusor poroso (de maior eficiência na transferência de oxigênio ao efluente) além de um tempo de aeração mais prolongado (8 horas ao invés de 4). Pelos mesmos motivos (só que ao contrário), a carga de 12  $L_{ar}/L_{efluente}$  da 1ª corrida foi a menos eficiente na desodorização. Todas as duas cargas avaliadas (a de 12 e a de 72) na corrida 3 mostraram eficácia na desodorização do efluente (em relação ao efluente testemunha). Nos dois casos, o júri apontou intensidade de odor inferior ao efluente não-aerado; no total, 13% do júri apontou intensidade “muito fraca” após aeração, 43,5% “fraca” e 43,5% “média” contra 50% “média” e 50% “forte” no caso do testemunha (após aeração).

A Tabela 41 apresenta os valores de oxigênio dissolvido (OD, em  $mgO_2/L$ ) encontrados para as corridas 1 (com difusor jato de ar e 4h de aeração), 2 (com difusor jato de ar e 8h de aeração) e 3 (difusor poroso e 8h de aeração).

TABELA 41 – Valores de OD referentes às corridas 1, 2 e 3

<i>Corrida 1</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	1,25	1,26	-
12 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	1,28	1,40	1,49
24 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	1,24	1,56	1,64
36 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	1,18	1,56	1,98
<i>Corrida 2</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	1,51	1,59	-
24 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	1,18	1,37	1,42
72 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	1,42	1,93	2,09
<i>Corrida 3</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	1,25	1,26	-
12 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	1,28	1,40	1,49
72 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	1,27	2,05	2,86

Em efluentes industriais brutos, o valor do oxigênio dissolvido costuma ser próximo de zero (VON SPERLING, 1996a). Neste caso, todos os efluentes avaliados antes da aeração tinham valor de OD variando entre 1,1 e 1,5 mgO<sub>2</sub>/L (condições mínimas necessárias para reatores de sistemas aeróbios). Como já era esperado, o incremento de ar ao efluente propiciou uma elevação gradual no valor de OD. Os valores de OD finais foram proporcionais às cargas de aeração, ou seja, quanto maior esta carga, maior foi o OD final do efluente. Na carga de 72 L<sub>ar</sub>/L<sub>efluente</sub> da corrida 3 obteve-se o maior valor de todos (2,86 mgO<sub>2</sub>/L - 125% superior ao OD inicial e quase o dobro do requerido na saída da LE que é de 1,5 mgO<sub>2</sub>/L, conforme Tabela 15). Neste caso, além da elevada carga de aeração, contava-se ainda com a utilização de difusor poroso com 8 horas de aeração, fatores que propiciaram uma maior transferência de oxigênio ao meio.

A Tabela 42 apresenta os valores de temperatura (T, em °C) encontrados para as corridas 1 (com difusor jato de ar e 4h de aeração), 2 (com difusor jato de ar e 8h de aeração) e 3 (difusor poroso e 8h de aeração).

TABELA 42 – Valores de T referentes às corridas 1, 2 e 3

<i>Corrida 1</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	24,9	26,0	-
12 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	25,2	25,1	24,9
24 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	25,3	25,3	25,3
36 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	25,6	25,0	25,0
<i>Corrida 2</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	25,4	26,1	-
24 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	25,2	25,4	26,4
72 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	25,4	25,4	26,3
<i>Corrida 3</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	25,4	26,0	-
12 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	25,6	25,8	26,0
72 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	25,7	26,0	26,1

Observa-se, pela Tabela 42, uma elevação da temperatura no decorrer do experimento. Este aumento, entretanto, não foi decorrência do processo de aeração em si, uma vez que o efluente testemunha também teve sua temperatura final superior à inicial (em média 0,8 °C nas três corridas). Este aumento deveu-se, provavelmente, à elevação da própria temperatura ambiente ao longo do processo, uma vez que todos os três experimentos foram iniciados na parte da manhã, por volta das 8 horas (quando a temperatura ambiente ainda é amena) e findados à tarde (quando a insolação é maior) em sala com condicionador de ar desligado. Os valores de temperatura mantiveram-se em torno dos 25,5 °C; este valor não chega a ter influência sobre o processo de partição de gases líquido-ar, uma vez que é relativamente baixo para tal.

A Tabela 43 apresenta os valores de pH encontrados para as corridas 1 (com difusor jato de ar e 4h de aeração), 2 (com difusor jato de ar e 8h de aeração) e 3 (difusor poroso e 8h de aeração).

TABELA 43 – Valores de pH referentes às corridas 1, 2 e 3

<i>Corrida 1</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	7,20	7,12	-
12 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	7,16	7,18	7,24
24 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	7,12	7,19	7,32
36 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	7,22	7,33	7,49
<i>Corrida 2</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	7,42	7,18	-
24 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	7,47	7,50	7,52
72 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	7,48	7,49	7,55
<i>Corrida 3</i>			
<b>Carga de aeração</b>	<b>Antes da aeração</b>	<b>Meio da aeração</b>	<b>Após aeração</b>
Testemunha	7,12	7,18	-
12 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	7,14	7,25	7,38
72 L <sub>ar</sub> /L <sub>efluente</sub>	7,14	7,51	7,70

Os valores médios de pH inicial foram de 7,15 unidades (na corrida 1), 7,45 (na 2) e 7,13 unidades (na corrida 3). Nesta faixa, predomina a presença de íons HS<sup>-</sup> (não odorantes, conforme a Tabela 29), embora a quantidade de H<sub>2</sub>S (odorante em sua forma molecular) ainda seja bastante considerável (STUETZ, 2001). Com o processo de aeração, os valores de pH aumentaram (e proporcionalmente à carga de aeração) de modo que a carga de 72 L<sub>ar</sub>/L<sub>efluente</sub> da corrida 3 foi a que forneceu o maior valor, neste caso, 7,7 unidades (lembrando que o valor típico de saída da LE é de 7,4). Neste valor, apenas 16% dos sulfetos estão sob a forma molecular (odorante), o que significa uma redução considerável em relação ao percentual inicial (onde mais de 40% estavam na forma de H<sub>2</sub>S).

#### 4.3.2 Avaliação físico-química

A temperatura do efluente variou entre de 22,8 e 23,1°C durante o período de amostragens<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> O efluente estava inicialmente congelado. As amostragens foram feitas apenas após o efluente ter atingido a temperatura ambiente (T<sub>a</sub>=23°C).

A Figura 52 mostra o cromatograma referente ao efluente testemunha antes do início da aeração dos reatores A e B.

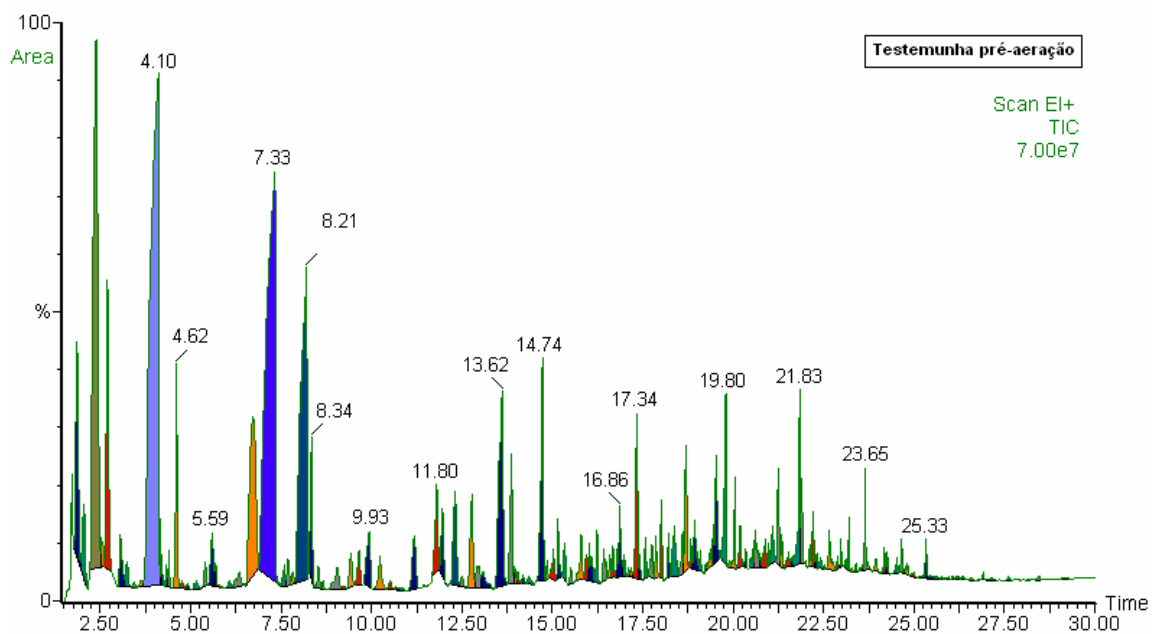


Figura 52 – Cromatograma referente ao efluente testemunha antes da aeração ( $t=0$ )

As Figuras 53 e 54 mostram, respectivamente, os cromatogramas referentes aos reatores A e B antes da aeração ( $t=0$ ).

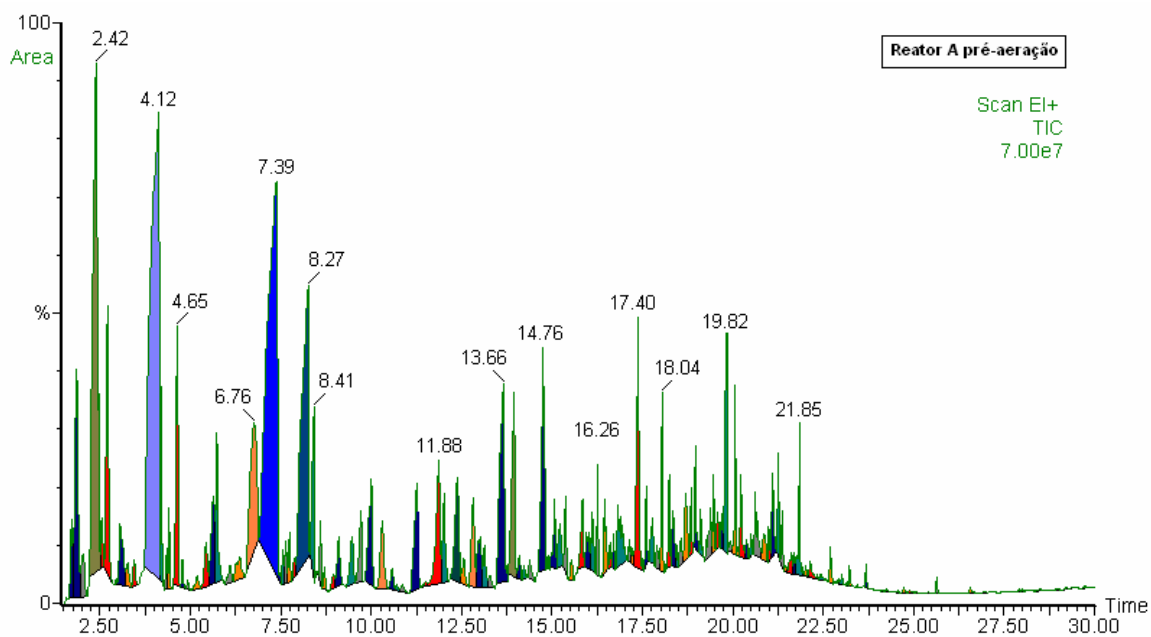


Figura 53 – Cromatograma referente ao reator A antes da aeração



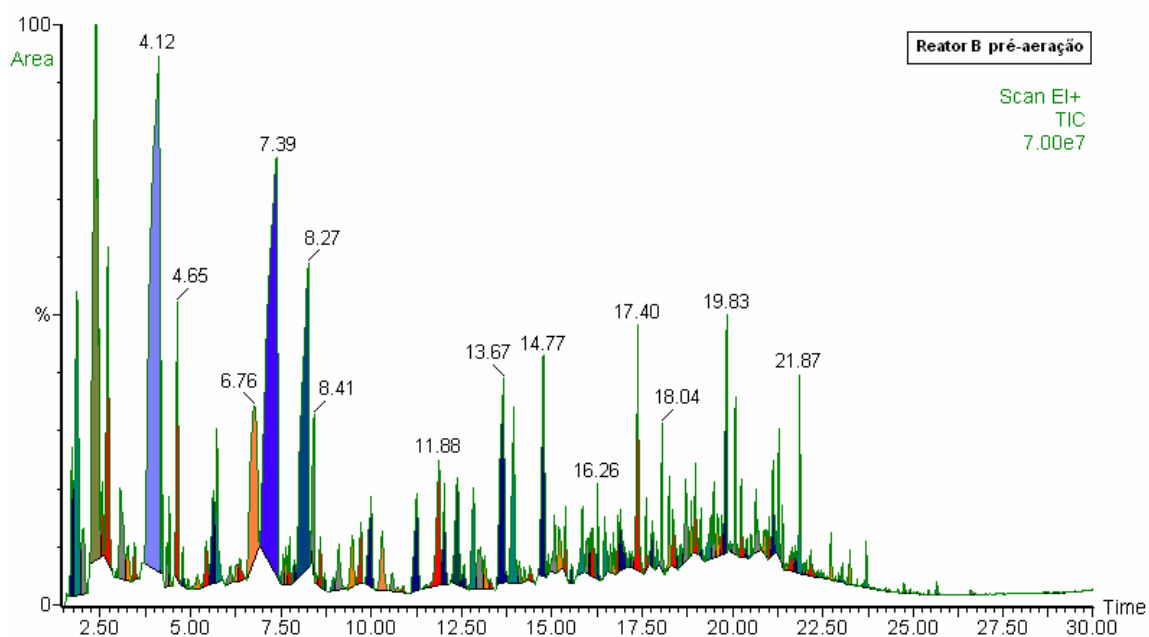


Figura 54 - Cromatograma referente ao reator B antes da aeração

As Figuras 55 e 56 mostram, respectivamente, os cromatogramas referentes ao efluente testemunha (em  $t=4,25$  h)<sup>11</sup> e reator A após aeração (aerado por 4 horas).

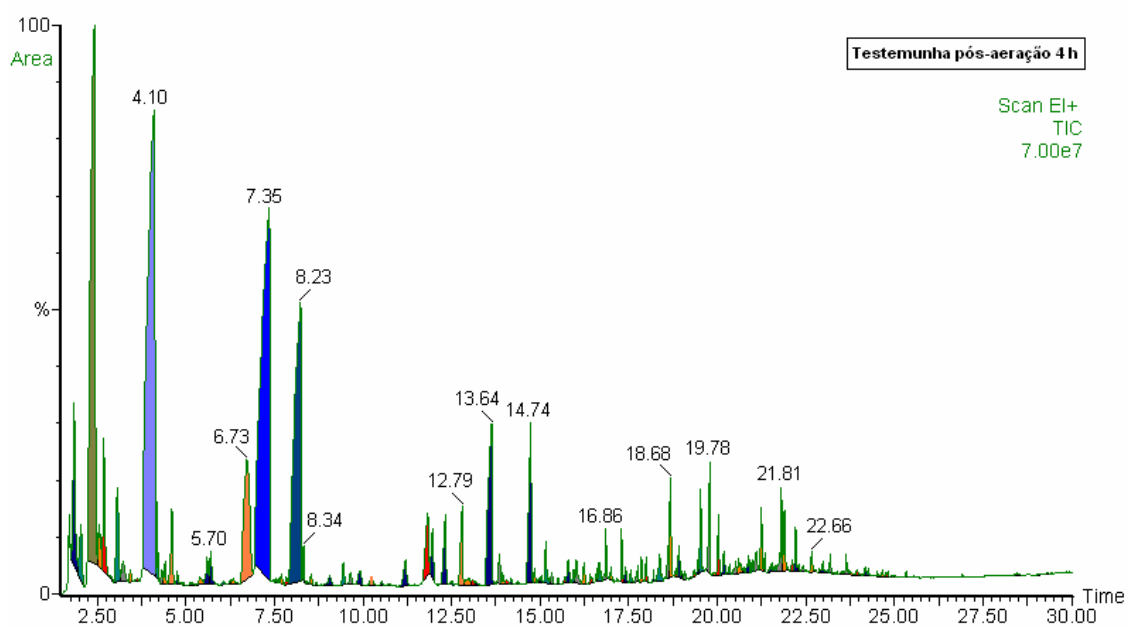


Figura 55 – Cromatograma referente ao efluente testemunha em  $t=4,25$  h.

<sup>11</sup> As 4,25 h compreendem as 4 horas de aeração mais os 15 minutos para estabelecimento do estado estacionário no *head space* do reator A.

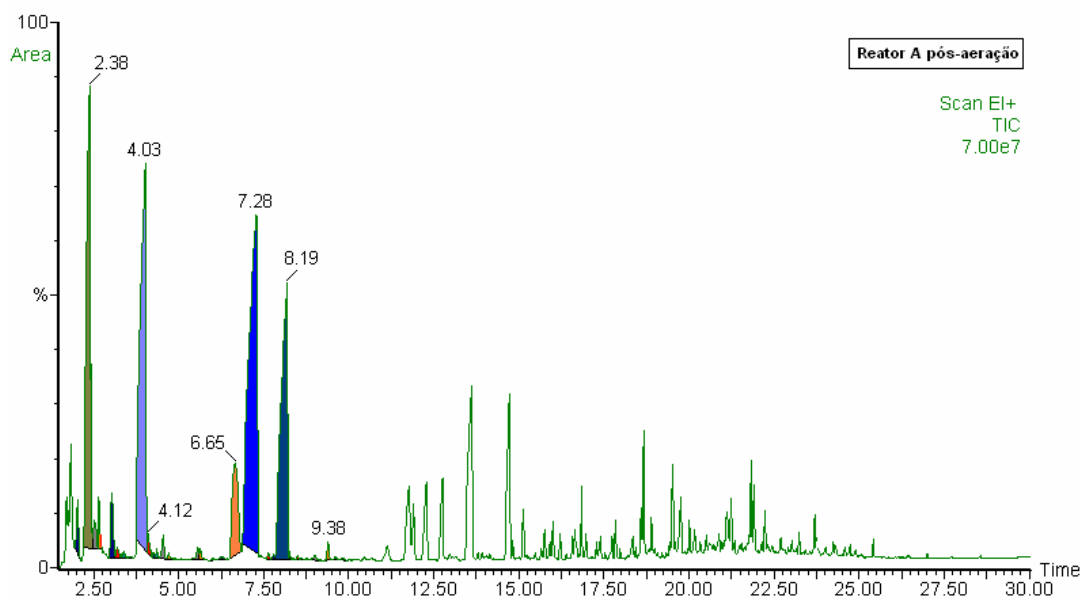


Figura 56 – Cromatograma referente ao reator A em  $t=4,25$  h

As Figuras 57 e 58 mostram, respectivamente, os cromatogramas referentes ao efluente testemunha (em  $t=8,25$  h)<sup>12</sup> e reator B após aeração (aerado por 8 horas).

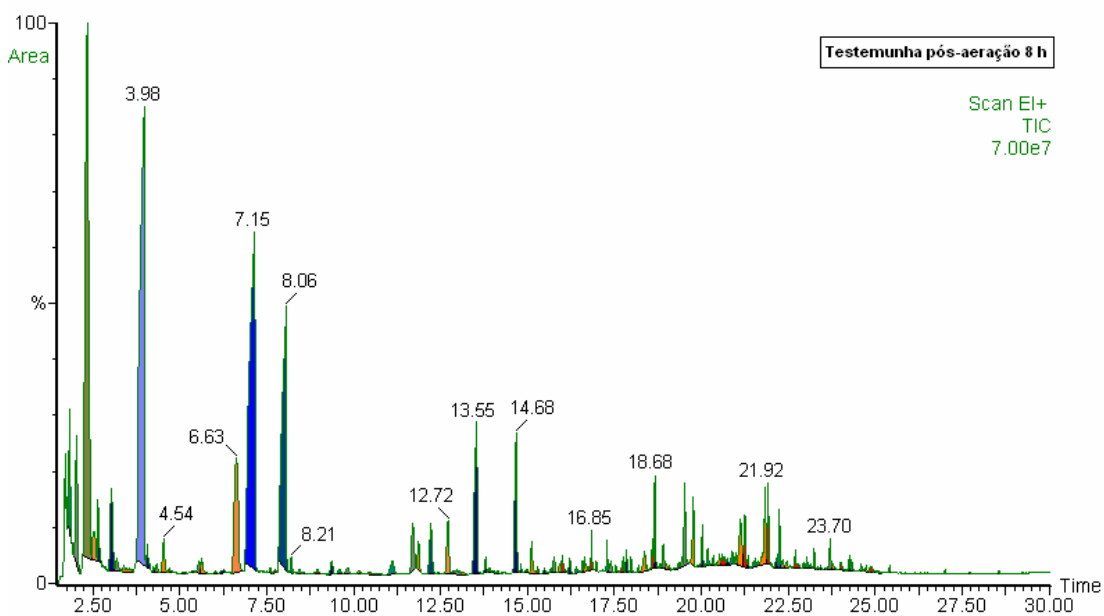


Figura 57 – Cromatograma referente ao efluente testemunha em  $t=8,25$  h

<sup>12</sup> As 8,25 h compreendem as 8 horas de aeração mais os 15 minutos para estabelecimento do estado estacionário no *head space* do reator B.

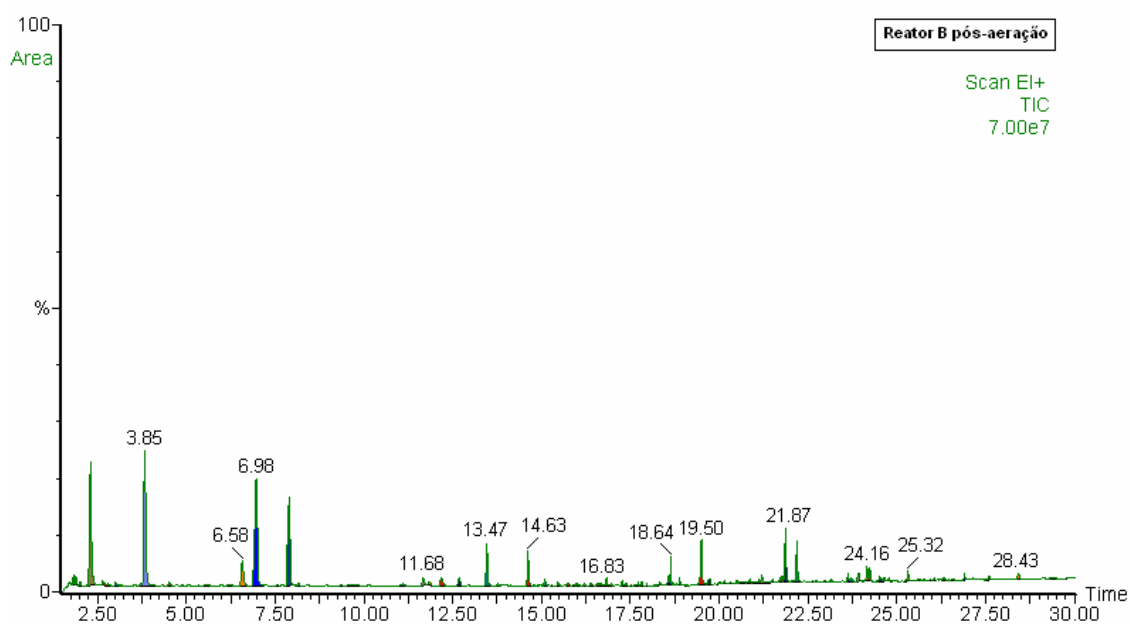


Figura 58 – Cromatograma referente ao reator B em  $t=8,25$  h

Comparando-se as Figuras 55 e 56, pode-se concluir que a aeração à carga de  $6 L_{ar}/L_{efluente}$ , por 4 horas e com difusor de jato de ar, pouco contribuiu na desodorização do efluente (o cromatograma está muito próximo - em termos de expressividade dos picos - em comparação ao cromatograma de seu testemunha). Embora muito pouco significativa, ainda assim, houve pequena eficácia na desodorização do efluente.

Já numa comparação entre as Figuras 57 e 58, percebe-se claramente que, apesar de o testemunha em  $t=8,25$  h estar levemente menos expressivo que em  $t=0$ , a aeração à carga de  $72 L_{ar}/L_{efluente}$ , por 8 horas e com difusor de ar poroso, contribuiu bastante na desodorização do efluente (os picos de seu cromatograma estão muito menos expressivos quando comparado ao seu testemunha).

De fato, o teste físico-químico acabou por ratificar o teste olfatométrico, onde os resultados mais eficientes em termos de desodorização estiveram também relacionados aos maiores tempos e taxas de aeração.

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 5.1 Verificação da potencialidade odorante das lagoas

Os resultados da análise das amostragens por adsorção foram coerentes com as análises por absorção, pois ambos apontaram a Lagoa de Equalização como a mais potencialmente odorante. Pelo fato de ser a primeira lagoa da estação, a LE apresentou maior quantidade de contaminantes nas análises, devido a sua elevada carga residual oriunda dos despejos da refinaria. E maior concentração de H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos implica de fato em maior possibilidade de odores.

A análise olfatométrica consolidou a físico-química, apontando a LE como a mais odorante. Neste caso, a Lagoa de Equalização também foi a que mostrou ser mais odorante, com 50% dos jurados indicando o odor percebido como “muito forte”. O teste olfatométrico foi determinante na ratificação da escolha da lagoa mais odorante. Uma avaliação olfatométrica neste caso é algo imprescindível, uma vez que o olfato humano é o instrumento mais apurado para avaliações desta natureza e o problema a ser tratado refere-se exatamente a odores. É importante salientar que, “potencialmente mais odorante” não significa ser “a mais odorante”, uma vez que fatores como agitação por aeração (turbilhonamento), temperatura elevada do efluente, pH fora da faixa ideal, etc. podem fazer de outra lagoa (que não a LE) a mais odorante se fatores como estes estiverem colaborando para o desprendimento dos gases.

O teste de potencialidade odorante, além de simples e de baixo custo, consegue “prever” os compostos a serem identificados numa amostragem de campo.

### 5.2 Análise qualitativa de odores e COV

Apesar da boa precisão da amostragem físico-química por absorção, o teste apresenta alguns inconvenientes:

- exige um tempo muito grande de amostragem;
- a concentração determinada é uma média da concentração avaliada naquele período, não identificando picos eventuais de grande concentração (não especifica as concentrações mínimas);

- a amostragem é muito trabalhosa (preparo das soluções em laboratório, muito material pra levar e montar em campo, cuidado no manuseio com os vidros e frascos com os reagentes);

- a análise também é demorada, além de exigir um técnico de laboratório, reagentes e equipamentos específicos.

Existem instrumentos, no mercado, que substituem toda esta mão-de-obra e equipamentos na medição destes compostos. Um deles é o Jerome 631-X H<sub>2</sub>S analyser, da Arizona Instruments, dos EUA. O inconveniente neste caso passa a ser o custo elevado do aparelho.

No teste físico-químico por adsorção, tanto os métodos de amostragem quanto de análises foram suficientes e eficientes na avaliação dos ambientes estudados. Até porque os parâmetros de análises utilizados neste trabalho (como melhor rampa do CG, etc.) não foram meramente experimentais; já haviam sido definidos em análises a partir do efluente da lagoa como sendo os mais apropriados. Com relação à amostragem com cartuchos em série, pode-se concluir que, qualitativamente, o segundo cartucho poderia ser dispensado, uma vez que os mesmos compostos identificados no segundo já tinham sido verificados no primeiro da série. Quantitativamente, o segundo cartucho foi indispensável, uma vez que a quantidade total de um determinado composto amostrado é o somatório do conteúdo dos dois leitos adsorventes.

De modo geral e independente do local da amostragem, todos os cromatogramas (amostrados ou não com câmara de fluxo) apontaram compostos muito comuns, evidenciando assim a elevada insalubridade do local, não apenas da ETDI como também de ambientes externos à RPBC (no caso da comparação com a campanha anterior). Os cromatogramas praticamente repetiram os mesmos compostos, havendo a predominância de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos. Muitos dos picos presentes nos cromatogramas foram pequenos demais a ponto de não terem sido identificados pelo *software* do TurboMass, entretanto, podem corresponder a compostos que também contribuem para a formação do odor.

Fatores como temperaturas do efluente e do ar, acidez e concentração do efluente, radiação solar, direção e velocidade do vento, por exemplo, foram alguns dos responsáveis pelo maior ou menor particionamento líquido-ar dos gases analisados cromatograficamente. Aspectos concernentes à amostragem também influenciaram: no caso da amostragem com câmara de fluxo, por exemplo, pode-se afirmar que todos os compostos encontrados na fonte avaliada eram exclusivos desta, o mesmo não ocorrendo com a amostragem sem a câmara, onde outras fontes (e até outras plantas localizadas aos arredores da RPBC) influenciaram na concentração de um mesmo composto. Assim, onde não for possível o uso da câmara de

fluxo, recomenda-se que o local amostrado seja bem próximo da sua fonte, afim de tornar a coleta o mais significativa possível em termos de representatividade daquela fonte, minimizando a contribuição de outras.

Deve-se considerar ainda que, durante o dia, as concentrações de COV tendem a ser menores, turno em que foi realizada esta campanha. Esta variação na concentração noite/dia pode ocorrer por vários fatores, como incidência de radiação solar (que é maior durante o dia, favorecendo reações fotoquímicas que consomem os COV) além de uma maior instabilidade atmosférica durante o dia (que pode melhorar a dispersão, favorecendo a redução dos níveis de COV (GHELARI e TOMAZ, 2003).

### **5.3 Desenvolvimento e avaliação da câmara de fluxo**

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi necessário estabelecer todos os procedimentos de análise e principalmente, amostragem dos compostos. No caso de amostragem sobre superfícies líquidas, referências encontradas na bibliografia bem como contato com técnicos canadenses especializados na medição de odores, serviram de base para o desenvolvimento e aplicação prática da câmara de fluxo.

No mecanismo de amostragem com câmara de fluxo, pode-se afirmar que o uso desta é perfeitamente validado para este tipo de coleta, pois além de não interferir no processo de partição dos compostos, caracteriza bem a fonte avaliada, uma vez que qualifica tais compostos como sendo exclusivos daquela fonte.

O fato de restringir uma dada área de controle sobre a superfície avaliada, habilita a metodologia da câmara à determinação de fatores de emissão dos compostos (uma vez conhecida sua concentração) emanados a partir de superfícies evaporativas líquidas ou mesmo sólidas. Em fontes de emissão fugitiva ou pontuais, este método não é aplicável.

### **5.4 Verificação da desodorização de efluentes líquidos via aeração**

O sistema de desodorização do efluente por aeração mostrou-se eficaz neste propósito. Independentemente da taxa de aeração aplicada ao efluente, houve eficácia na desodorização do mesmo (em relação ao efluente testemunha). E isto foi verificado tanto no teste olfatométrico quanto no físico-químico.

Na avaliação olfatométrica, dentre todos os gráficos pós aeração avaliados (das 3 corridas), a carga de  $72 L_{ar}/L_{efluente}$  da corrida 3, foi a mais eficiente na desodorização do efluente. Este fato deve-se, provavelmente, a uma soma de fatores agregados neste caso, como por exemplo, aeração por 8 horas, utilização de difusor poroso e a taxa de aeração mais elevada:

- a aeração mais prolongada permite uma maior tempo de contato do ar com o efluente;
- utilizando difusor poroso, aumenta-se a eficiência de transferência de oxigênio, uma vez que trabalha-se com tamanho de bolhas inferior a 3 mm (bolhas finas);
- uma carga de aeração elevada trabalha concomitantemente os dois itens anteriores, uma vez que disponibiliza ao meio mais bolhas (finas) e por mais tempo.

Ainda com relação à avaliação olfatométrica, os resultados seriam mais representativos se o número de pessoas do júri olfatométrico fosse maior (superior a 8). Este número foi relativamente baixo comparando-se ao número de atributos (muito fraco, fraco, médio, forte e muito forte) apresentados aos membros do júri, o que por vezes acabou provocando uma grande dispersão nas respostas. Ainda assim, observou-se bastante coerência nas respostas, tomando-se por base os aspectos teóricos abordados na literatura relacionados à partição líquido-ar dos odores. O fato de ter-se usado efluente testemunha para cada corrida foi relevante nas observações referentes às corridas individualmente, uma vez que, em nenhuma das 3 corridas, os gráficos de intensidade do testemunha coincidiram. Os valores de temperatura mantiveram-se em torno dos  $25,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; este valor não chega a ter influência sobre o processo de partição de gases líquido-ar, uma vez que é relativamente baixo para tal; assim, os odores percebidos pelos jurados foram praticamente decorrência do turbilhonamento. Tomando-se este fato por base, pode-se dizer que, na prática, um sistema de tratamento por aeração (mesmo que sub-superficial), certamente agravaria o problema relacionado aos odores (se o processo ocorresse a céu aberto, tal como nas lagoas). Uma sugestão, para este caso, seria implantar um sistema desta natureza numa câmara aerada (fechada, de modo a permitir a captura dos gases). O gás proveniente do processo de aeração poderia ser coletado para o tratamento, por exemplo, através de filtração biológica, conforme a Figura 59.

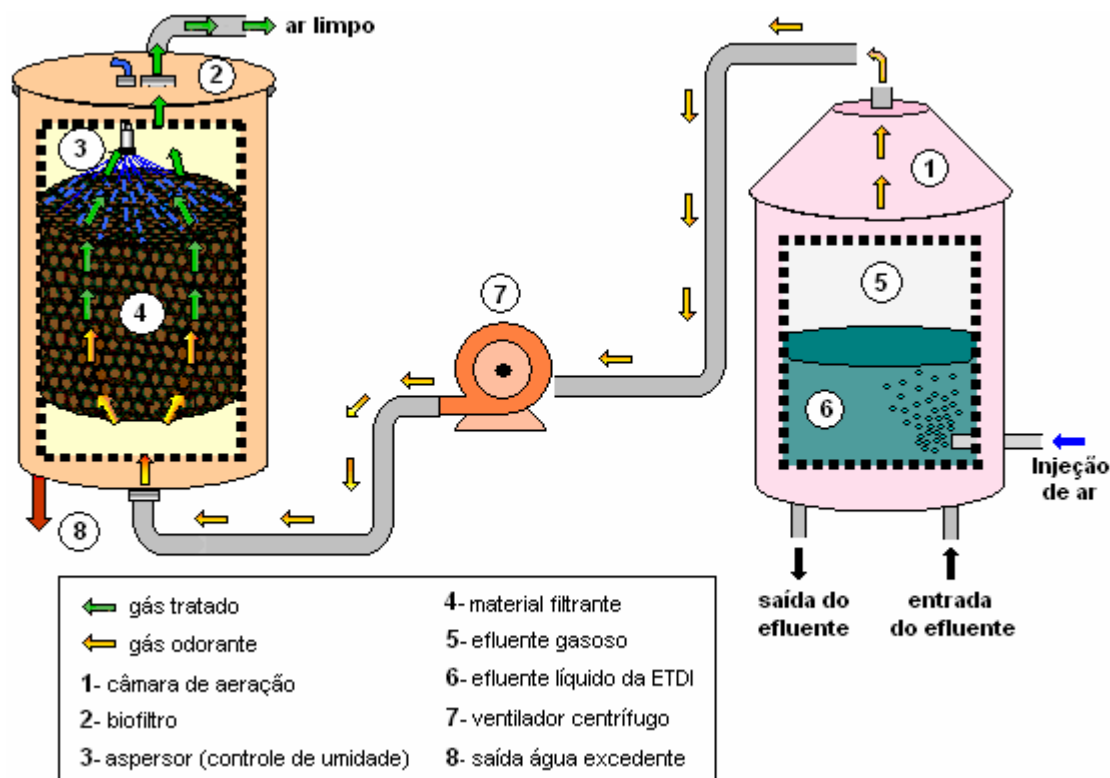


Figura 59 – Esquema de tratamento por filtração biológica do efluente da ETDI

O tratamento por biofiltração tem sido largamente utilizado em escala industrial no tratamento de gases odorantes (até mesmo em estações de tratamento de efluentes domésticos). Em muitos destes casos, a fonte geradora do odor (dutos e canais expostos, por exemplo) é simplesmente tapada e os gases emanados a partir daí são succionados para o interior do biofiltro. Nesta proposta, o sistema de pré-aeração reduziria ainda mais, por mecanismos já discutidos, a partição de gases odorantes nas etapas posteriores do tratamento.

Um dos grandes motivos da escolha do processo de biofiltração para o tratamento de gases está relacionado ao seu baixo custo, tanto de investimento quanto de operação, com elevadas taxas de eficiência de remoção. O custo é um parâmetro dos mais importantes no momento do projeto e seleção de um método de tratamento, uma vez que um custo muito elevado de operação pode inviabilizar o processo, por mais eficiente que este seja. Além do custo, a biofiltração é capaz de tratar altas vazões de gás sem a geração de resíduos (transferência da poluição) como ocorre, por exemplo, com a adsorção. A manutenção é relativamente baixa se comparada a outras tecnologias e suas dimensões são variáveis, de acordo com a corrente de ar a ser tratada.

No caso deste trabalho foram avaliadas cargas de oxidação num range de 6 a 72  $L_{ar}/L_{efluente}$  em tempos de 4 e 8 h. Os melhores resultados foram obtidos com os valores



máximos, tanto de carga quanto de tempo de aeração. É provável que valores superiores a estes possam ser ainda mais eficientes em termos de desodorização. Na prática, entretanto, uma aeração prolongada traria certos inconvenientes, sendo bastante improvável que o efluente pudesse ser retido tanto tempo para aeração. Além disso, trabalhando-se com volumes elevados do efluente, seriam necessárias várias câmaras de aeração (e de grandes dimensões), o que poderia inviabilizar o projeto financeiramente.

O que já é feito na prática na ETDI da refinaria, antes do tratamento propriamente dito do efluente na estação das lagoas, é a segregação das correntes mais impactantes (contaminadas com óleo, etc.) antes da sua mistura com efluentes (não tão contaminados) de outras fontes, onde são então tratadas individualmente, com um processo mais adequado à natureza do contaminante. Estas correntes sim, poderiam, então, ser tratadas pelo modo proposto (aeração), uma vez que estar-se-ia, assim, evitando grandes volumes (de câmara) e, conseqüentemente, custos elevados não só de instalação como ainda de manutenção e operacionais.

Futuros estudos poderiam determinar os parâmetros adequados de um biofiltro piloto similar ao da Figura 59, aplicando o equipamento numa situação real de desodorização (na própria ETDI).

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Curso de treinamento Petrobrás: processos de refino**. CENPRO, 1996. 108p.

AFNOR – Association Française de Normalisation. *Mesure olfactométrique-Mesure de l'odeur d'un échantillon gazeux ou d'une atmosphère – intensité supraliminaire (X 43-103)*. Paris, 1990a.

AFNOR – Association Française de Normalisation. *Qualite de l'air - atmosphères odorantes methodes de prevelement (X 43-104)*. Paris, 1990b.

ALONSO, C.; SUIDAN, M. T.; KIM, B. R.; KIM, B. J. Dynamic mathematical model for the biodegradation of VOC's in a biofilter: biomass accumulation study. **Environmental Science Technology**, v.32, n.20, p.3118-3123, 1998.

ÁLVARES Jr., O. M.; LACAVA, C. I. V.; FERNANDES, P. S. **Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas**. Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 2002. 373p.

APHA - American Public Health Association. **Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20<sup>th</sup> Ed. Washington: Edited by Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 570: Projeto de estações de tratamento de esgotos. Rio de Janeiro. 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Informação e documentação – Referências: elaboração. Rio de Janeiro. 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10520: Informação e documentação – Citações em documentos: apresentação. Rio de Janeiro. 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14724: Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro. 2002.

ASSUNÇÃO, R. S.; PACHECO F°, J. G. A.; LYRA, D. G. P. Avaliação das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) em operações de carga e descarga de derivados líquidos de petróleo. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3°, 2003, Canoas (RS), **Anais...** Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.

ASTM – American Society for Testing and Materials E 544-75. Standart practices for referencing suprathreshold odor intensity. American National Standard. Philadelphia, 1997.

ATLAS, Manuais de Legislação. **Segurança e medicina do trabalho, Lei N° 6.514, de 22 de dezembro de 1977**. 36ª ed. São Paulo: Ed. Atlas. 1997. 539p.

- BANSAL, R. C. *et al.* **Active carbon**. New York: Marcel Dekker, 1988. 482 p.
- BECHER, R.; HONGSLO, J. K.; JANTUNEN, M. J.; DYBING, E. Environmental chemicals relevant for respiratory hypersensitivity: the indoor environment. **Toxicology Letters**, v.86, p.155-162, 1996.
- BELLI F<sup>o</sup>, P. **Stockage et odeurs des dejections animales cas du Lisier de porc**. 1995. Tese - École Nationale Supérieure de Chimie, Rennes (France).
- BELLI F<sup>o</sup>, P.; LISBOA, H. M. Avaliação de emissões odorantes. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental** (ABES), v.03; n.3/4, p.101-106, 1998.
- BELLI F<sup>o</sup>, P.; COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; CORAUCCI F<sup>o</sup>, B. LISBOA, H. M. **Prosab - Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. 1<sup>a</sup> edição. Belo Horizonte (MG): Rede Cooperativa de Pesquisas, 2001. Cap. 08, p.455-490.
- BENETTI, L. B. **Avaliação do potencial de atenuação natural de HC monoaromáticos de petróleo em presença de etanol**. 1999. 70f. Dissertação (Mestrado em Eng<sup>a</sup> Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- BICHARA, M. J. Odores - parte I, Aspectos básicos. **Revista Meio ambiente Industrial**, n.06, p.64-67, mai/jun 1997.
- BLISS, P. J.; SCHULZ, T.J.; SENGER T.; KAYE, R. B. Odour measurement – Factors affecting olfactometry panel performance. **Wat. Sci. Tech.**, v.34, n.3-4, p. 549-556, 1996.
- BRANCO, S. M. **Biologia da poluição**. In: CETESB - Ecologia aplicada e proteção do meio ambiente. São Paulo, 1976.236p.
- BRASIL. Eletrobrás. **Tecnologias de Controle de Poluição Ambiental Aérea**. Brasil: Ministério de Minas e Energia, módulo 2-B, mai/1997, 161p. **(PRONTO, ANTIGO IIE, 1997)**.
- BURGESS, J. E.; SIMON, A. P.; STUET, R M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. **Biotechnology Advances**, v.19, p.35-63, 2001.
- BUSCA, G.; PISTARINO, C. Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. **Journal of loss prevention in the process industries**, v.16, p.157-163, 2003.
- CARMO Jr., G. N. R.; LISBOA, H. M. e BELLI F<sup>o</sup>, P. Gestão de odores: PetroSix – Olfatometria. Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr). Florianópolis: 2004. 34p.
- CARVALHO, C. M. **Odor e biodesodorização em reatores anaeróbios**. 2001. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- CEN. Determination of odour concentration measurement by dynamic olfactometry. Draft prEN 13725. European Committee for Standardisation. Brussels, 1999.

CESAMA – Companhia de Saneamento e Pesquisa do Meio Ambiente. Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) - Bairro Barreira do Triunfo, Juiz de Fora (MG). Disponível em: <<http://www.cesama.com.br/tratesgoto.php>> Acessado em: 14 ago. 2003.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Curso de seleção de equipamentos de controle da poluição do ar**. São Paulo, 1987. 45p.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Legislação estadual de São Paulo. Disponível em: <[http://www.ambiente.sp.gov.br/leis\\_internet/estadual/txt\\_leis.htm](http://www.ambiente.sp.gov.br/leis_internet/estadual/txt_leis.htm)>. Acesso em: 28 nov. 2002.

CETESB. **Relatório de qualidade do ar no Estado de SP - 2002**. São Paulo, 2003. 126p.

CHAMBOLLE, T. **Les odeurs et les nuisances olfactives**. Cahiers Techniques de la direction de la prévention des pollutions. Ministre de l'environnement; n.15; 1984.

CHIANG, Y.-C.; CHIANG, P.E.; CHANG, E.-E.; Effects of surface characteristics of activated carbons on VOC adsorption, **Journal of Environmental Engineering**, v.127, n.01, p.54-61, jan.2001.

CHU, H.; CHIOU, Y- Y.; HORNG, K-H.; TSENG, T-K. Catalytic incineration of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH and its mixture with CH<sub>3</sub>SH over a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 05, p.438-447, may 2001.

CHUNG, Y-C.; HUANG, C.; PAN, J. R.; TSENG, C.-P. Comparison of autotrophic and mixotrophic biofilters for H<sub>2</sub>S removal. **Journal of Environmental Engineering**. v.124, n.04, p.362-367, 1998.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. **Introdução a métodos cromatográficos**. 6ª edição. Campinas (SP): Editora da Unicamp, 1995. 279p.

COUTINHO, A. R.; CAMARGO, J. G. Ativação de Feltros de Fibras de Carbono em Atmosfera de CO<sub>2</sub>. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23º, 2000, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química, 2000. p.56-62.

CUNNINGHAM, D. Estimation of VOC's emissions. **J. Cleaner Prod.**, v.03, n.04, p.225-228, 1996.

DEGREVE, J.; EVERAERT, K; BAYENS, J. The use of gas membranes for VOC-air separations. **Filtration & Separation**, v.38, n.06, p.48-54, may2001.

DEHUSSES, M. A. Biological waste air treatment in biofilters. **Environmental Biotechnology**, v.08, p.335-339, 1997.

DEWULF, H. V. L.; WITTMANN, G. Analysis of VOC using gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v.21, n.9-10, p.637-646, 2002.

ENGLEMAN, V. S. Updates on choices of appropriate technology for control of VOC emissions. **Metal Finishing**, v.98, n.06, p.433-445, 2000.

EKLUND, B. Practical guidance for flux chamber measurements of fugitive volatile organic emission rates. **J. Air Waste Management**. v.42, p.1583-1591, 1992.

FERNANDEZ, B. **Contribution a l'elaboration d'une methodologie d'analyse physico-chimique de composes odorants**. 1997. 145f. Tese (doutorado em química e microbiologia da água) - Université de Pau et des Pays de l'Adour, France.

FINLAYSON-PITTS, B.; PITTS, J. **Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques**. New York: Wiley publication, 1986.

GARNER, L. G.; BARTON, T. A. Biofiltration for abatement of VOC and HPA emissions. **Metal Finishing – Pollution Control**, v.12, p.12-18, 2001.

GHELERI, L. C.; TOMAZ, E. Determinação de compostos orgânicos voláteis selecionados na Vila Carioca (SP). In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), **Anais...** Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.

GOMEZ, D. R.; BAJANO, H.; DAWIDOWSKI, L. E.; ROMERO, C. A. Una aproximación al inventario de emisiones para el area metropolitana de Buenos Aires. San Martín: Comisión Nacional de Energía Atómica, 2000. 16p.

GONZALEZ, C. Les composes organiques volatis dans l'environnement. Relatório técnico da Ecole des Mines d'Alès, Paris. 1990. 123p.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R.M. Odour measurements for sewage treatment works. **Wat. Research**, v.35, n.03, p. 579-597, 2001.

HANSEN, A. B.; PALMGREN, F. VOC air pollutants in Copenhagen. **The Science of Total Environment**, v. 189/190, p. 451-457, 1996.

HARTUNG, J; PHILLIPS, V. R. Control of gaseous emissions from livestock buildings and manure stores. **Journal Agric. Engng Res.**, v.57, p.173-189, 1994.

HESKET, H. E., CROSS, F. L. **Odor control including hazardous/Toxic odours**. Lancaster: Technomic Publishing, 1989.

HODGE, D. S.; DEVINNY, J. S. Modeling removal of air contaminants by biofiltration. **Journal of Environmental Engineering**, v.121, n.01, p.21-26, jan.1995.

HUMEAU, P. **Procedes de traitement d'air par biolavage applications a la desodorisation d'emissions gazeuses industrielles**. 2001. 253p. Tese (Doctorat en chimie et microbiologie de l'eau) - Universite de Poitiers, França

JANUZZI, A. **Turbo Matrix – Resumo operacional**. São Paulo, 2002. 3 p.

JIANG, K.; BLISS, P.; SCHULZ, T. J. The development of sampling technique for determination of odour emission rate from areal source. In: FEDERAL CONVENTION, 16<sup>th</sup>, apr/1995, Sydney (Australia). **Proceedings...**, Sydney: Australia Water and Wastewater Association Incorporated, 1995. p.853-859.

JIANG, K.; KAYE, R. Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber of VOC's from areal sources. **Water Science Technology**, v.34, n.3-4, p.583-589, 1996.

JONES, A. P. Indoor air quality and health. **Atmospheric Environment**, v. 33, p.4535-4564, 1999.

KALABOCAS, P. D.; HATZIANESTIS, J.; BARTIZIS, J. G.; PAPAGIANNAKOPOULOS, P. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. **Atmospheric Environment**, v.35, p.2545-2555, 2001.

KAMIYA, A.; OSE, V. Study of odours compounds produced by putrefaction of foods. **Journal of chromatography**, v.292, p.383-391, 1984.

KAYE, R.; JIANG, K. Development of odour impact criteria for sewage treatment plants using odour complaint history. **Water Science Technology**, v.17, n.04, p.211-217, 2000.

KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. **Journal of loss prevention in the process industries**, v. 13: p. 527-545, set. 2000.

KINBUSH, M. **Measurement of gaseous emissions rates from land surfaces using na emission isolation flux chamber: User's guide**. United States Environmental Protection Agency: Contract n.68-02-3889, WA18 (EPA/600/8-86/008): Method OM-8. Austin, 1986. 53p.

KOE, L. C. C.; TAN, N. C. Odour generation potential at wastewater. **Wat. Research**, v.12, p.1454-1458, 1990.

KORDON, A. K.; DHURJATI, P. S.; BOKRATH, B. J. On-line expert system for odour complaints in a refinery. **Computers. Chem. Engineering**, v.20, sp. iss., p.1449-1454, 1996.

KOWAL, S. **Desodorisation sur biofiltre à support consommable. Application du procédé base pour l'élimination de l'hydrogene sulfure**. 1993. 135f. Thèse (Doctorat Chimie de l'Environnement) – Université de Provence, France.

LE CLOIREC, P.; FANLO, J. L.; DEGORGE-DUMAS, J. R.. **Odeurs et desodorisation industrielles**. Alès: Ecole des Mines D'Alès, 1991.266p.

LE COIREC, P. **Les composés organiques volatils dans l'environnement**. Nantes: Ecole de Mines de Nantes, 1998. 734p.

LIEBSCHER, H. Economic solutions for compliance to the new European VOC directive. **Progress in Organic Coatings**, v.40, p.75-83, 2000.

LISBOA, H. M. **Contribution à la mise en oeuvre et à la validation de modèles de dispersion atmosphérique applicables aux composés odorants**. 1996. 195f. Tese (doutorado em química e microbiologia da água) - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Alès (France).

LUDUVICE, M. L.; PINTO, M. A.T. P.; NEDER, K. D. Controle de odores em estações de tratamento de esgoto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19º, 1997, Foz do Iguaçu. **Anais ...** Foz do Iguaçu: ABES, 1997. p.107-116.

LYRA, D. G. P. **Caracterização e simulação das emissões atmosféricas de uma estação de tratamento de efluentes**. 2001. 239f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal das Bahia, Salvador.

LYRA, D. G. P; NEVES, N. M.; ASSUNÇÃO, R. S. Uso de modelos matemáticos para estimativa das emissões atmosféricas e sua dispersão de uma estação de tratamento de efluentes líquidos de um grande pólo petroquímico. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canos (RS), **Anais...** Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.

MARIS, C.; LAPLANCHE, A. **Analyse globale des mercaptans et l'hydrogène sulfuré dans l'air par gravimétrie**. Rennes: Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 1995. 89p.

MARTIN, G.; LAFFORT, P. **Odeurs et désodorisation dans l'environnement**. Paris: Tec & Doc Lavoisier, 1991.

McCULLOCH, R. B., FEW, G. S., MURRAY, G. C., ANEJA, V. P. Analysis of ammonia, ammonium aerosols and acid gases in the atmosphere at a commercial hog farm in the eastern North Carolina, USA. **Environmental Pollution**, v.102, suppl.01, p.263-268, 1998.

McGINLEY C.; McGINLEY, M. Odor testing biosolids for decision making. In: Water Environment Federation Specialty Conference. Residuals and Biosolids Management Conference. Austin (EUA). Mar/2002. p.3-6.

McMURRY, J. **Organic chemistry**. 3ª edição. Pacific Grove: Brooks/Cole, 1992. 1212p.

MELLANBY, K. **Biologia da poluição**. 2ª edição. São Paulo: Ed. Edusp, 1980. v. 28, 89p.

MELLO, M. V. Avaliação da Qualidade do Ar da Bacia-aérea Cubatão-centro. Relatório Petrobrás – RPBC. Cubatão, 1998. 18p.

MENDONÇA, M. C. M.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L. Caracterização e tratabilidade de resíduos sólidos gerados em terminais de armazenamento de derivados de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMIENTAL, 22º, 2003, Joinville. **Anais ...** Joinville: ABES, 2003.1 CD-Rom.

METCALF, Eddy, **Wastewater Engineering: Collection, Treatment and Disposal**. 3ª Edição. New York: McGraw-Hill, 1991. 1334p.

MIHELIC, J. R.; BAILLOD, R.; CRITTENDEN, J. C. RODGERS, T. N.. Estimation of VOC Emissions from Wastewater Facilities by Volatilization and Stripping. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v.43, p.97-105, jan 1993.

MOHSENI, M.; ALLEN, D. G. Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds. **Chemical Engineering Science**, v.55, p.1545-1558, 2000.

MOLNAR, A. Estimation of volatile organic compounds (VOC) emissions for Hungary. **Atmospheric Environment**, v.24, n.11, p. 2855-2860, 1990.

MORETTI, E. C.; MUKHOPADHYAY, N. VOC control, current practices and future trends. **Chem Eng. Progress**, v.89, p.20-26, 1993.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N.. **Química Orgânica**. 10ª edição. Ed. Lisboa, 1993. 1639p.

NISHIMURA, S.; YODA, M. Removal of hydrogen sulfide from anaerobic biogas using a bioscubber. **Water Science Technology**, v.36, n.6-7, p.371-382, 1997.

OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de análise Instrumental**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 486p.

OTTEN, L.; AFZAL, M. T.; MAINVILLE, D. M. Biofiltration of odours: laboratory study using butyric acid. **Advances in Environmental Research**, v.13, p.1-13, 2002.

PERKIN ELMER. **TurboMatrix Thermal Desorbers - Instrument Manual**. Norwalk, 2000. 321p.

PERRIN M.L. L'olfactométrie ou la mesure des odeurs. *L'Environnement*. 38, 4-5, 1994.

PETROBRÁS - Centro de pesquisa (CENPES). **Relatório técnico: Gestão de odores em refinaria de petróleo**. Rio de Janeiro, 2001. 29p.

PETROBRÁS. **Estação de Despejos Industriais (ETDI) da RPBC – Características gerais**. Cubatão, 2002. 17p.

PETROBRAS – Secretaria de Meio Ambiente e Segurança (SMS). **Relatório para substituição do sistema de aeração das lagoas da RPBC – Especificações técnicas**. Cubatão, 2003. 8p.

PIRES, J.; CARVALHO, A.; CARVALHO, M. B. Adsorption of COV's in Y zeolites and pillared clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.43, p.277-287, 2001.

PROKOP, W. **Air Pollution Engineering Manual**. EUA: Air & Waste Management Association, 1986.

QUEIROZ, N; LISBOA, H. M. **Relatório técnico de visita à RPBC (jun/02) – Análises físico-químicas**. Florianópolis, 2002.

REINHART, D. R.; COOPER, D. C.; WALKER, B. L. Flux chamber design and operation for the measurement of municipal solid waste landfill gas emission rates. **J. Air Waste Management**, v.42, n.08, p.1067-1070, 1992.

ROELLE, P. A.; ANEJA, V. P. Characterization of ammonia emissions from soils in the upper coastal plain, North Carolina. **Permonon, Atmospheric Environment**, v.36, p.1087-1097, 2002.



RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 976p.

SÁ, L. M.; GOULART, E. V.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C.; GONÇALVES, R. F. Avaliação de metodologias destinadas à quantificação de taxas de emissão de compostos odorantes de estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), **Anais...** Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.

SCHIFFMAN, S. S.; WALKER, J.; DALTON, P.; LORIG, T.; RAYMER, J.; SCHUSTERMAN, D.; WILLIAMS, C. Potencial health effects of odor from animal operations, wastewater treatment and recycling of byproducts. **Journal Agromed**, v.07, p.70-81, 2000.

SCHIFFMAN, S. S.; BENNETT, J. L.; RAYMER, J. H. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. **Agricultural and forest Meteorology**, v.108, p.213-240, 2001.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M.; QUEIROZ, N. Compostos orgânicos voláteis: Análise quantitativa por diluição estática. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), **Anais...** Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M. Uma revisão dos principais métodos de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), **Anais...** Canoas: ABES, 2003. 1 CD-Rom.

SCHMITT, F.; SEYFRIED, C. F. Sulfate reduction in sewer sediments. **Water Science Technology**. v.25, n.08, p.83-90, 1992.

SCHUETZLE, T. J. P.; RUDDELL, S. R. Sampling and analysis of emissions from stationary sources I. Odor and total hydrocarbons. **Journal of Air Pollution Control Association**, v.25, n.09; p. 925-932, 1975.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D.M. **Environmental Organic Chemistry**. New York: John Wiley&Sons, 1993. 681p.

SEDES, Grupo Sapientiae. Tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais. Disponível em:

<[http://www.sedes.com.br/cecap/apostilas/materias\\_ma/arquivos/Tratamento\\_de\\_aguas.htm](http://www.sedes.com.br/cecap/apostilas/materias_ma/arquivos/Tratamento_de_aguas.htm)>

Acessado em: 13 jan. 2003.

SILVA, T. S. A Proteção da Qualidade do Ar. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE DIREITO AMBIENTAL, 2º, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Instituto O Direito por um Planeta Verde, jun/1997. p.257-276.

SILVA, G. P. **Avaliação de incômodos olfativos emitidos pela suinocultura-Estudos na Bacia Hidrográfica do Rio dos Fragosos e na região urbana do Município de Concórdia**. 2002. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (SC).

SILVA, P. T. S; GIOPPO, C. E. L.; SILVA, V. L. Caracterização e extração de hidrocarbonetos totais de petróleo em solo contaminado. In: CONGRESSO BRASILEIRO

DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22º, 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: ABES, 2003. 1 CD-Rom.

SILVEIRA, S. V. **Remoção de poluentes gasosos por adsorção – tratamento numérico**. 2001. 107f. Dissertação (Mestrado em Eng<sup>a</sup> Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SNEATH, R. W. **Odours in wastewater treatment: measurement, modelling and control. Olfactometry and the CEN standard prEN17325**. New York: IWA. 2001.

SOLOMONS, T. W. **Fundamentals of organic chemistry**. 4ª edição. New York: J. Wiley, 1994. 1047, 37p.

SOUSA, K. R. P. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia**. 2002. 203f. Dissertação (Mestrado em Eng<sup>a</sup> Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

STEPHENSON, R. L.; BLACKBURN, J. B.; **The Industrial Wastewater Systems**. Washignton: Lewis Publishers, 1998. 495p.

STUETZ, R.; FRENCHEN, F. B. **Odours in Wastewater Treatment**. Cornwall (UK): IWA Publishing, 2001. 437p.

SWANSON, W. J.; LOERH, R. C. Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, and applications. **Journal of Environmental Engineering**, v.123, n.06, p.538-546, jun.1997.

TEETAERT, V. **Etude de materiaux adsorbants pour le prevelement de composes volatils odorants. Application au prelevement d'un effluent industriel**. 1999. 213f. Tese (Doctorat en chimie et microbiologie de l'eau) - Université de Pau et des Pays de l'Adour, France.

TRUPPEL, A. Redução de odores de uma lagoa de estabilização de esgoto sanitário e avaliação da qualidade de seu efluente. 2002. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Locating and estimating air emissions from sources of xylene - Emission Inventory Branch. 1994 (EPA-454/R-93-048). Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/le/xylene.pdf>> Acessado em: 15 jul. 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Control and pollution prevention options of ammonia emissions. 1995 (EPA-456/R-95-002). Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/ammonia.pdf>> Acessado em: 25 mar. 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Technology transfer network clearinghouse for inventories and emission factors – Locating and Estimating documents. 1997a (EPA-454/R-93-048). Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/chief/le.pdf> Acessado em: 15 jul. 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, Method TO-17, 2<sup>nd</sup> edition. Cincinnati, 1997b. 49p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Handbook for air toxics emission inventory development – volume 1: Stationary Sources. 1998 (EPA-454/B-98-002). Disponível em: <[www.epa.gov/ttn/chief](http://www.epa.gov/ttn/chief)> Acessado em: 10 jun. 2003.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP. Programa educar/Química. Disponível em: <<http://educar.sc.usp.br/quimapoio/propried.html>>. Acesso em: 18 mai. 2004.

VANDERGHEYNST, J. S.; COGAN, D. J.; DEFELICE, P. J.; GOSSETT, J. M.; WALKER, L. P. Effect of process management on the emission of organosulfur compounds and gaseous antecedents from composting processes. **Environmental Science Technology**, v.32, p.3713-3718, 1998.

VDI – VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE – Olfactometry. VDI 3882 (part 1) - Determination of odour intensity. Berlin, 1992.

VDI - VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE - Effects and assessment of odours. VDI 3883 (part 2). Determination of Annoyance Parameters by Questioning Parameters by Questioning. Berlin, 1993.

VILA, J. P. **Dicionário de Química e produtos químicos**. Barcelona: Ed. Omega, 1961. 973p.

VINCENT, A.; HOBSON, J. **Odour Control**. CIWEM Monographs on best Practice. London: Terence Dalton Publishing n.02, 1998. 215p.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuais – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2<sup>a</sup> edição. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 1996a. v.01, 243p.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuais – Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 1996b. v.02, 211p.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuais – Lagoas de estabilização**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 1996c. v.03, 134p.

WANG, Y.; RAIHALA, T. S.; JACKMAN, A. P.; JOHN, R. Use of Tedlar bags in VOC testing and storage: evidence of significant voc losses. **Environment Science Technology**, v.30; n.10; p.3115-3117, 1996.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Preliminary treatment for wastewater facilities**. Alexandria: ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice, 1994. 164p.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Odor Control in Wastewater treatment Plants: Manual of practice n° 2**. New York: ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice n° 82, 1995. 282p.

WEBER, W. J. **Physico-chemical process for water quality control**. New York: John Wiley & Sons, 1992. 374p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION **Indoor Air Quality: Organic Pollutants: EURO Reports and Studies N° 111**. Copenhagen, 1989.

WOSNY, A. M. **A estética dos odores: o sentido do olfato no cuidado de enfermagem hospitalar**. 2001. 144f. Tese (Doutorado em Enfermagem) - UFSC, Florianópolis.

YOUNG, R. A.; CROSS, F. L. **Specifying Air Pollution Control Equipment**. New York: Marcel Dekker Inc., 1983. 281p.

ZAMBON, R. C.; MORITA, D. M.; SOUZA, P. A. Modelo matemático de remoção de compostos orgânicos voláteis em unidades de arraste com ar difuso. **Revista Eng. Sanitária e Ambiental**, v.08, n.01, p.59-68, jan/fev 2003.

ZARROK, S .M.; SHAIKH, A. A.; ANSAR, Z.; BALTSIS, B. C. Biofiltration of VOC mixtures under transient conditions. **Chemical Engineering Science**, v.52, n.21/22, p.4135-4142, 1997.

ZURITA, M. L. L. Avaliação de odor gerado por fonte estacionária através da implantação de uma rede de monitoramento de incidência de odores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20º, 1999, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1999. p.2832-2841.

ZYSMAN, B.; SKELLY, P. D. Why some solvents are given VOC exempt status by the EPA and what the future holds. **Metal Finishing**, p.84-88, 2001.