



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Beatriz Nery Villa Martignoni

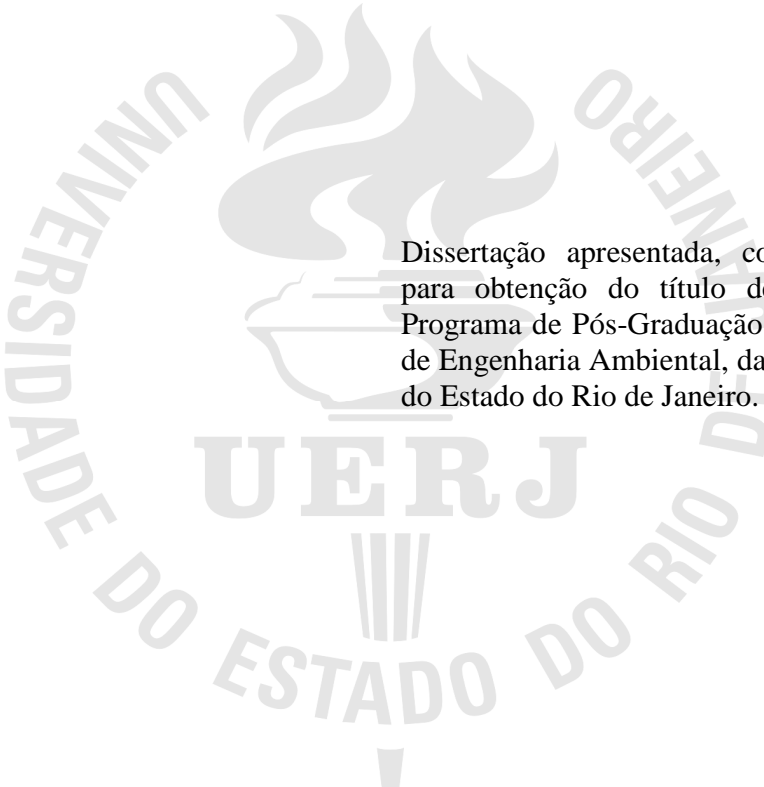
**Biofiltração de compostos orgânicos voláteis e gás sulfídrico em estações de  
despejos industriais de processamento de hidrocarbonetos**

Rio de Janeiro

2007

Beatrix Nery Villa Martignoni

**Biofiltração de compostos orgânicos voláteis e gás sulfídrico em estações de despejos industriais de processamento de hidrocarbonetos**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadores: Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Fortes

Coorientador: Prof. Dr. Gandhi Giordano

Rio de Janeiro

2007

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M378 Martignoni, Beatrix Nery Villa.  
Biofiltração de compostos orgânicos voláteis e gás sulfídrico em estações de despejos industriais de processamento de hidrocarbonetos / Beatrix Nery Villa Martignoni. - 2007.  
117 f.

Orientador: Júlio Domingos Nunes Fortes.  
Coorientador: Gandhi Giordano.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental. 2. Biofiltração - Dissertações. 3. Compostos orgânicos voláteis – Dissertações. 4. Hidrocarboneto – Dissertações. I. Fortes, Júlio Domingos Nunes. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 628.354

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Beatrix Nery Villa Martignoni

**Biofiltração de compostos orgânicos voláteis e gás sulfídrico em estações de despejos industriais de processamento de hidrocarbonetos**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em: março de 2007.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Fortes (Orientador)  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Prof. Dr. Gandhi Giordano (Coorientador)  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa, D. Sc.  
Instituto de Química - UERJ

---

Prof. Dr. Paulo Belli  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Rio de Janeiro

2007

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que de alguma forma me ajudaram a realizar este trabalho, e especialmente

Ao colega Roberto da Silva Amorim pelo incentivo e pela liberação das horas de presença quando da realização dos créditos desta empreitada,

Ao gerente Antonio Dias da Silva, AB-RE/TR/Petrobras pelo apoio neste estágio do projeto,

Ao colega Adriano José Bieda Rutiqueswiski, da Superintendência da Industrialização do Xisto da Petrobras pelo suporte operacional na execução dos experimentos e incansável dedicação e apoio,

À colega Vânia Maria Junqueira Santiago do Centro de Pesquisas da Petrobras/CENPES, Gerência de Biotratamentos Ambientais pelo financiamento deste projeto,

Aos meus filhos Caroline, Rafael, Felipe, Jana, Tice e Fabrício pelo o que sempre me impulsionam a realizar,

Aos meus pais, com a certeza de que se orgulhariam de seus filhos,

Ao meu companheiro de jornada, Waldir, pela paciência, dedicação, exemplo e orientação técnica, neste trabalho.

“Nenhum sucesso na vida compensa um fracasso no lar”

David O. McKay

## DEDICATÓRIA

À minha filha Beatrice, com incansável amor e terno incentivo,

Aos meus netos, Thomas, Louise e Pedro esperando atestar, quando puderem compreender, que carregamos conosco todo princípio de inteligência que porventura diligentemente nos esforçamos por alcançar, e que não há dedicação que não seja recompensada, em seu tempo...

## RESUMO

MARTIGNONI, Beatrix Nery Villa. **Biofiltração de compostos orgânicos voláteis e gás sulfídrico em estações de despejos industriais de processamento de hidrocarbonetos**. 2007. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Neste trabalho foi estudado o tratamento simultâneo por biofiltração de emissões de compostos orgânicos voláteis, COV e gás sulfídrico, H<sub>2</sub>S, em estações de tratamento de despejos industriais, de refinaria de petróleo, EDTI. A biofiltração dos gases emanados da EDTI mostrou ser uma técnica de alta eficiência, atingindo valores de 95 a 99 % para tratamento simultâneo de COV e H<sub>2</sub>S em concentrações de 1000 e 100 ppmv, respectivamente. Foram realizados testes em 95 dias consecutivos de operação, em uma planta piloto instalada na Superintendência da Industrialização do Xisto, SIX, em São Mateus do Sul, Paraná, de março a agosto de 2006. O biofiltro foi do tipo fluxo ascendente, com 3,77 m<sup>3</sup> de leito orgânico, composto de turfa, carvão ativado, lascas de madeira, serragem brita fina além de outros componentes menores. Foi realizada inoculação biológica com lodo filtrado de estação de tratamento de esgoto sanitário. As vazões de gás aplicadas variaram de 85 a 407 m<sup>3</sup>/h, resultando em taxas de carga de massa de 11,86 a 193,03 g de COV/h.m<sup>3</sup> de leito e tempos de residência de 24 segundos a 6,5 minutos, com tempo ótimo de 1,6 minutos. A capacidade máxima de remoção do sistema encontrada, nas condições testadas, foi de 15 g de COV/h. m<sup>3</sup>, compatível com os valores encontrados na literatura para depuração biológica de COV na escala praticada. Também foi verificada a redução de componentes específicos de BTX, demonstrando boa degradabilidade dos compostos orgânicos. Finalmente o biofiltro demonstrou boa robustez biológica diante dos desvios operacionais intencionalmente provocados, tais como falta de umidade do leito, baixa temperatura, alta vazão, falta de carga de COV e baixo pH do leito. Depois de retomada a condição de operação estável, a biofiltração rapidamente atingiu o estado de equilíbrio, assegurando o uso eficiente e confiável da técnica no tratamento de gases de EDTI na indústria do hidrocarbonetos ou em refinarias de petróleo.

Palavras-chave: Biofiltração; Biotratamento; COV; H<sub>2</sub>S; EDTI de refinarias; Indústria de hidrocarboneto.



## ABSTRACT

MARTIGNONI, Beatrix Nery Villa. **Biofiltration of volatile organic compounds and hydrogen sulphide in an wastewater treatment plant of processing oil.** 2007. 117f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

In this project the biofiltration technique was applied as air pollution control technology to treat simultaneously emissions containing volatile organic compounds, VOC and hydrogen sulfide, H<sub>2</sub>S, in hydrocarbon processing industries and oil refinery Waste Water Treatment Plant, WWTP. The technique demonstrated high biological efficiency up to 95 and 100 % of simultaneous biofiltration of VOC and H<sub>2</sub>S, with initial concentration of 1000 and 100 ppmv, respectively. Tests were conducted at UN-SIX/ Petrobras – Oil Shale Processing Unit facilities through 95 consecutive days, from March to August 2006. The chosen reactor model was an up stream system, pilot plant scale with volume of 3.77 m<sup>3</sup> of an organic compost media made out a blend of peat, rotten wood chips, activated carbon, lime, among other minor components. The biological inoculation was done with sanitary sludge from WWTP. The pilot plant capacity was able to treat from 85 to 480 m<sup>3</sup>/h of WWTP off-gas, resulting COV application rate from 11.86 to 193.03 g VOC/ h. m<sup>3</sup> of media, and residence time from 24 sec to 6.5 minutes, with optimum value at 1.6 minutes. The system maximum elimination rate was about 15 g VOC/h. m<sup>3</sup>, value comparable to ones presented in open literature. The specific BTX compounds depuration was observed, demonstrating relevant media specificity to treat organic compounds. Finally the biofiltration systems demonstrated good biological toughness considering the operational provoked upsets, as lack of media bed humidity, low biofiltration temperature, high flow rate, lack of VOC flow and acid pH. After normal operational conditions were retaken all process characteristics and efficiency [was] reached the correspondent values, showing reliable and efficient use of the technique to treat off gases in WWTP of hydrocarbon processing industries and Oil Refineries.

Keywords: Biofiltration; Biotreatment; VOC; H<sub>2</sub>S; Refinery WWTP; Hydrocarbon industry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Esquema de um RTO (Oxidação Termo-Regenerativa) com recuperação de calor.....	39
Figura 02 – Incinerador Catalítico.....	41
Figura 03 – Absorvedor multi-leito para recuperação de solvente.....	42
Figura 04 – Quadro da aplicabilidade geral dos sistemas de controle de COV para fontes de baixa concentração.....	45
Figura 05 – Esquema Genérico de Unidade de Tratamento de Efluentes e Despejos Industriais - ETDI .....	48
Figura 06 – Esquema Gráfico da reação da Biooxidação.....	59
Figura 07 – Sistema de Biofiltração tipo Biopercolador em Fluxo Descendente .....	60
Figura 08 – Esquema de um biofiltro aberto a único estágio tipo biolavador.....	62
Figura 09 – Esquema Gráfico de Biofiltração com 2 dois leitos.....	64
Figura 10 – Esquema Gráfico de Fonte Natural de Meio Orgânico .....	65
Figura 11 – Dependência da capacidade de eliminação de um biofiltro da concentração do poluente no gás afluente .....	69

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 – Ciclo de vida da biofiltração de COV .....	92
Gráfico 02 – Eficiência Biofiltração de fluxo ascendente – COV .....	97
Gráfico 03 – Eficiência Biofiltração de fluxo ascendente – H <sub>2</sub> S.....	98
Gráfico 04 – Comparação de tecnologias na eficiência da biofiltração de fluxo ascendente e descendente – H <sub>2</sub> S .....	99
Gráfico 05 – Comparação de tecnologias na eficiência da biofiltração de fluxo ascendente e descendente – H <sub>2</sub> S .....	100
Gráfico 06 – Desempenho inicial da biofiltração de COV – Período de aclimação da Biota .....	101
Gráfico 07 – Efeito da secura de leito e queda da eficiência da depuração de COV .....	102
Gráfico 08 – Retomada da eficiência após correção de distúrbio operacional.....	103
Gráfico 09 - Dados de Projeto – Determinação da Capacidade Máxima do Sistema: 17 g/m <sup>3</sup> .h.....	104
Gráfico 10 – Comparação de desempenho de biofiltração em fluxos Ascendente & Descendente .....	105
Gráfico 11 – Biofiltro Industrial –Biotratamento COV antes das intervenções.....	106
Gráfico 12 – Escalada porte industrial – Biotratamento COV após intervenções (máx. 94%)..	107
Gráfico 13 – Escalada porte industrial – Biotratamento COV antes/após intervenções .....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Emissões de poluentes de combustíveis fósseis por fontes móveis (USEPA-2003).....	28
Tabela 02 – Resumo dos Principais Efeitos do benzeno sobre o Organismo Humano em Diferentes Concentrações (API, 1998).....	35
Tabela 03 – Emissões de COV em Refinaria de Petróleo .....	37
Tabela 04 – Classificação dos principais poluentes que podem ser removidos por biofiltração .....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área da secção transversal do biofiltro
AB-RE	Gerência de Refino do Abastecimento da Petrobras
ASTM	<i>American Standard Testing Materials</i>
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CAFÉ	Clean Air for Europe
$C_{crit}$	Concentração crítica
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Migueis da Petrobras
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo CEC – Clorofluorcarbonos
$C_{ge}$	Concentração de gás na saída
$C_{go}$	Concentração de gás na entrada
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Composto Orgânico Volátil
E	Eficiência
EC	Capacidade de Eliminação
EIA	Estudo de Impacto Ambiental
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETDI	Estação de Despejos Industriais
EU	União Européia
EUA	Estados Unidos da América
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
H	Altura do leito
h	hora
HC	Hidrocarbonetos
HCFC	Hidroclorofluorcarbono
IHC	Indústria de Hidrocarbonetos
Ko	Capacidade máxima de eliminação
$L_v$	Carga de massa
m	metro
$m_e$	massa de gás no efluente

min.	minuto
$m_o$	massa de gás no afluente
PEAMB	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
pH	Potencial hidrogeniônico
ppb	partes por bilhão
ppm	partes por milhão
ppmv	partes por milhão em volume
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
Q	Vazão de gás
RIMA	Relatório de Impacto ao Meio Ambiente
RTO	Regeneradores Térmicos Oxidativos
SAO	Separador de água e óleo
SBFA	Sistema de Biofiltração em Fluxo Ascendente
sec	<i>seconds</i>
SIX	Superintendência da Industrialização do Xisto
SNC	Sistemas Nervoso Central
UERJ	Universidade de Estado de Rio de Janeiro
$U_g$	Fluxo superficial de gás
UN-SIX	Unidade de Negócio da Superintendência da Industrialização do Xisto
U-420	Unidade de Transferência e Estocagem da SIX
UO	Unidades de Operação da Petrobras
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre.
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
V	Volume unitário do leito
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i>
WWTP	<i>Waste Water Treatment Plant</i>
$\delta$	Tempo de residência
$\eta$	Eficiência de remoção

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	19
1.1	<b>Poluição Atmosférica</b> .....	19
1.1.1	<u>Histórico</u> .....	19
1.2	<b>Efeitos Respiratórios de poluição do ar</b> .....	22
1.3	<b>Efeitos cardiovasculares da poluição do ar</b> .....	23
2	<b>REFINO DE PETRÓLEO</b> .....	24
2.1	<b>As Refinarias</b> .....	24
2.1.1	<u>Esquemas de Refino</u> .....	25
2.1.2	<u>Os poluentes da Indústria do Petróleo</u> .....	26
2.2	<b>Origem e aspectos e impactos ambientais</b> .....	28
2.2.1	Ácido Sulfídrico - H <sub>2</sub> S.....	30
2.2.2	Compostos orgânicos voláteis - COV.....	32
2.3	<b>Panorama da legislação no controle da poluição ambiental</b> .....	50
2.3.1	<u>Legislação nos USA</u> .....	51
2.3.2	<u>Legislação Européia</u> .....	52
2.3.3	<u>Legislação Ambiental Brasileira</u> .....	52
2.4	<b>Tratamento de Efluentes de Refinarias</b> .....	58
2.4.1	<u>Coberturas de API</u> .....	58
2.4.2	<u>Biofiltração</u> .....	58
3	<b>INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	78
3.1	<b>Planta piloto para o desenvolvimento experimental - características da planta</b> .....	78
3.2	<b>Descrição do processo</b> .....	78
3.3	<b>Componentes do sistema e suas funções</b> .....	79
3.4	<b>Instalação e requisitos locais</b> .....	80
3.5	<b>O sistema de dutos</b> .....	81
3.6	<b>Vazão de carga do sistema de biofiltração</b> .....	81
3.7	<b>Traceamento térmico</b> .....	81
3.8	<b>Operação: Partida e Parada</b> .....	82
3.9	<b>Operação e Controle dos painéis elétricos</b> .....	83
3.10	<b>Condições de Falha</b> .....	84

3.11	<b>Fotos do Sistema</b> .....	86
3.12	<b>Lay Out preliminar da planta de biofiltração ascendente</b> .....	90
3.13	<b>Variáveis Operacionais</b> .....	91
3.14	<b>Sistemas de Medição e Controle</b> .....	91
4	<b>RESULTADOS</b> .....	92
4.1	<b>Gás de EDTI – Caixa Desarenadora Fechada – Amostragem Pontual em 25/agosto/2006</b> .....	93
4.2	<b>Perfil qualitativo e quantitativo individual do gás de EDTI bruto e biotratado em corrida não otimizada com eficiência de depuração global de 74% (26/agosto/2006)</b> .....	95
4.3	<b>Eficiência Biofiltração de fluxo ascendente – COV</b> .....	97
4.4	<b>Eficiência Biofiltração de fluxo ascendente – H2S</b> .....	98
4.5	<b>Comparação de tecnologias na eficiência da biofiltração de fluxo ascendente e descendente – H2S</b> .....	99
4.6	<b>Comparação de tecnologias na eficiência da biofiltração de fluxo ascendente e descendente – COV</b> .....	100
4.7	<b>Desempenho inicial da biofiltração de COV – Período de aclimação da Biota</b> .	101
4.8	<b>Efeito da secura de leito e queda da eficiência da depuração de COV</b> .....	102
4.9	<b>Retomada da eficiência após correção de distúrbio operacional</b> .....	103
4.10	<b>Dados de Projeto – Determinação da Capacidade Máxima do Sistema: 17 g/m3.h</b> .....	104
5	<b>ANÁLISE DOS RESULTADOS DA BIOFILTRAÇÃO</b> .....	109
5.1	<b>Análise quanto aos parâmetros operacionais</b> .....	109
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	110
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	111



## INTRODUÇÃO

Este projeto visa atender a demanda da Petrobras em reduzir as emissões de hidrocarbonetos em suas unidades operacionais e áreas industriais, a partir de contribuições pontuais e superficiais, especialmente nas Estações de Tratamento de Despejos Industriais, ETDI. A área de tratamento de efluentes representa a maior contribuição localizada da emissão de compostos orgânicos voláteis, COV e de odores industriais, devido à exposição direta de superfícies aquosas e oleosas à radiação solar, correntes de convecção, e movimentações de fluxos em tanque tipo *American Institute of Petroleum*, API, de separação de água e óleo, ou SAO. A meta objetiva destes tratamentos na Petrobrás é abater 90% as emissões de hidrocarbonetos fontes superficiais, nesta primeira etapa.

O confinamento total de todas as superfícies livres emissoras de hidrocarbonetos traz o desafio de tratar a atmosfera confinada, numa taxa de renovação horária de cinco vezes o volume do espaço vapor para evitar riscos de explosão devido à presença de hidrocarbonetos e ar em proporções diversas. Foram avaliados diversos conceitos de tratamentos destrutivos e recuperativos, porém, para a comparação de processos nas mesmas bases era necessário o domínio de todos os aspectos das tecnologias envolvidas. Foi então que se encontraram lacunas de experiências em biotratamentos industriais para efluentes gasosos complexos de refinarias de petróleo, em escala piloto, para altas vazões e concentrações de COV. Com o intuito de acumular o conhecimento necessário nesta área, foram planejados testes em escala piloto, “*in loco*”, com o efluente real de unidades de processamento de hidrocarbonetos, no que resultou este trabalho.

A contribuição das emissões aéreas de compostos orgânicos voláteis, COV, em instalações de produção e refino de petróleo e óleo de xisto, das operações de transferência e estocagem de petróleo e seus derivados nas Estações de Tratamento de Despejos Industriais, ETDI, responde por 64 a 81 % do odor que impacta a área operacional e seus arredores (Lisboa et al, 2005). O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, de odor característico altamente desagradável, extremamente tóxico, que causa danos ao sistema nervoso central, mesmo em baixíssimas concentrações, felizmente sendo estas superiores ao seu limite de percepção. Os locais potenciais de geração do sulfeto de hidrogênio são as indústrias de processamento de couro, matadouros,

papel e celulose, alimentos, estações de tratamento de esgoto, refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas.

A principal questão relativa às emissões de COV é o impacto negativo que causam sobre o ambiente circunvizinho e principalmente os efeitos adversos sobre a saúde humana. Enquanto agências ambientais legislam sobre as emissões de produtos químicos perigosos no ar, as emissões de COV são as principais causas de desconforto nos locais de trabalho e comunidades vizinhas às áreas industriais.

Nos anos recentes, os tratamentos biológicos de emissões gasosas têm emergido como uma boa solução para tratamentos finais ou de processo, quando comparados com outras tecnologias, tais como adsorção em carvão ativado, oxidação química ou térmica regenerativa e lavadores químicos. As principais vantagens do tratamento biológico é que se trata de uma tecnologia simples, com um mínimo de partes móveis e baixa demanda de água e energia, limpa pela não geração de subprodutos tóxicos, os quais requerem tratamento posterior ou disposição final, a significativa redução de emissões de COV, e finalmente uma avaliação técnico-econômica atraente.

As principais limitações da tecnologia de biofiltração estão nos critérios de projeto e nas aplicações para correntes de COV de médias concentrações de até 1000 ppmv a depender da natureza destes. Também existem incertezas quanto à eficiência de depuração de altas concentrações, superiores a 3000 ppmv, e vazões que requerem grandes áreas superficiais e elevado tempo de residência, geralmente superior a 2 minutos. Soares (SOARES, 2006) cita rendimentos em escala de laboratório de até 100% em biofiltração de 5000 ppm de gasolina C, com até 25 % de etanol, em leito de borracha granulada.

Ainda o rebaixamento do pH durante a biooxidação de compostos sulfurosos em casos de meios não aditivados com *buffers* e finalmente as altas temperaturas, influenciam negativamente no desempenho global do processo e principalmente na depuração de COV e as baixas temperaturas requerem fornecimento de energia para a manutenção da taxa de biooxidação quando a situação é extrema (USEPA, 2000).

A recirculação da água de umidificação do leito favorece a não geração de efluente contaminado e pode ajudar a controlar o pH, e a introduzir nutrientes no sistema, porém leva à acumulação de produtos tóxicos ao meio, decorrentes da oxidação da amônia que em alta concentração prejudica

a eficiência geral de depuração e, particularmente, em relação àquele contaminante (WU et al 1999).

Neste contexto, o processo da biofiltração os gases contaminados de COV é uma tecnologia emergente e eficiente, para controle da poluição atmosférica. Os contaminantes passam através de um leito fixo de material que serve como suporte para os microorganismos ou biota que são bactérias e fungos, os quais convertem compostos orgânicos e inorgânicos voláteis, em produtos menos tóxicos como dióxido de carbono, água e energia, gerando ainda biomassa exausta que se deposita no leito. A bioxidação é um processo reacional exotérmico, (OTTENGRAF et al 1986). A minimização do impacto ambiental dos gases, notadamente os de efeito estufa, nas alterações climáticas globais e na depleção da camada de ozônio tem sido alvo de diversos estudos científicos visando não só a redução das emissões na origem pelo gerenciamento e diligência operacional, mas também o aprimoramento dos projetos e tecnologias de tratamento de correntes gasosas e suas aplicações industriais.

Face às dificuldades de enquadramento das emissões de hidrocarbonetos em padrões sempre crescentes de exigências de controle ambiental, cria-se uma necessidade premente da identificação e análise das medidas adicionais para a redução de BTX na indústria do hidrocarboneto. Em comparação com tecnologias de absorção, adsorção, condensação, tratamentos térmicos e catalíticos, os processos biológicos como a biofiltração, biopercolação e biolavagem apresentam-se como alternativas atraentes e cada vez mais atuais e presentes no tratamento e redução dos componentes gasosos controlados como os gases orgânicos.

A UN-SIX foi escolhida como base do estudo em escala piloto do CENPES e da gerência de Águas, Efluentes e Resíduos da Tecnologia de Refino da Petrobras S.A. devido à experiência operacional na busca de equacionamento ao impacto que provocam os vapores de óleo de xisto nas unidades operacionais e seus arredores. O presente estudo foi voltado principalmente para resolução de problemas de emissões de COV e H<sub>2</sub>S em refinarias de petróleo.

Finalmente, para testar a robustez do sistema, foram levantadas as influências das condições operacionais, dos transtornos de operação, do tempo e da capacidade de recuperação do sistema biológico depois de terminados os distúrbios operacionais provocados.

O trabalho desenvolveu-se em três etapas. A primeira consistiu na escolha do meio filtrante e da tecnologia comercial a serem utilizados. A seguinte consistiu na instalação e operacionalização da planta piloto. A última foi o levantamento dos dados experimentais e emissão de relatório técnico.

Os objetivos deste estudo são:

- 1-Quantificar a eficiência biológica máxima de depuração de contaminantes gasosos para avaliar a biofiltração simultânea de COV e H<sub>2</sub>S, em leito de leito orgânico, em fluxo ascendente;
- 2-Levantar os parâmetros de gestão e desempenho do sistema de biofiltração daqueles contaminantes quanto à capacidade máxima de depuração do leito orgânico e dados para escalada de processo.

## 1 REVISÃO DA LITERATURA

A presente revisão bibliográfica foi baseada nos problemas atuais da poluição atmosférica especialmente em refinarias de petróleo, fontes emissoras, perigos do sulfeto de hidrogênio, gases orgânicos, a tecnologia da biofiltração e as informações sobre suportes filtrantes utilizados neste trabalho, o funcionamento do processo de biofiltração e os fatores de influência no processo.

Inicialmente é apresentado breve histórico da problemática da poluição atmosférica decorrente do processamento de hidrocarbonetos e do refino de petróleo, os principais poluentes e as suas fontes de geração. Em seguida expõem-se as principais características dos gases e misturas estudados, como o sulfeto de hidrogênio e a mistura complexa de compostos orgânicos voláteis, suas fontes de origem, os métodos usuais de tratamento e os métodos de determinação analítica. Mostra-se ainda o processo da biofiltração de forma mais detalhada, incluindo os parâmetros operacionais mais importantes do processo e os principais materiais suportes geralmente utilizados nos biofiltros.

Finalmente, é abordada a questão da legislação como fator normalizador dos efeitos gerados sobre o ar ambiente externo.

### 1.1 Poluição Atmosférica

#### 1.1.1 Histórico

O ar puro não existe. Desde o início do processo que levou à formação da Terra, ocorre uma constante troca de matéria entre os elementos da natureza. A vegetação, os oceanos e os vulcões, por exemplo, lançam para a atmosfera gases e partículas que, no ambiente, se juntam àquilo que se costuma chamar de "ar puro" — uma mistura de nitrogênio, oxigênio, gases inertes, dióxido de carbono e vapor de água.

A atmosfera, um dos ecossistemas naturais que mais tem sido agredido pelo homem é indispensável para a vida na Terra. Provavelmente não recebeu maiores atenções devido ao fato

de ser abundante, aparentemente inesgotável, invisível e principalmente inodoro. Porém, ao longo da história do progresso da humanidade, suas características foram mudando.

Na Antigüidade, documentos já relatam que uma fumaça envolvia as grandes cidades do Império Romano, causando mal-estar a seus habitantes. Mais tarde, em 1273, o rei Eduardo I, da Inglaterra, proibiu a queima do carvão em Londres, durante as sessões do parlamento inglês e, ainda em 1273, assinou a primeira lei sobre a qualidade do ar, proibindo o uso de carvão com alto teor de enxofre. No mesmo período, o Rei Ricardo III da Inglaterra fixou normas para a utilização do carvão, uma vez que a intensa queima de madeira para a produção de carvão vegetal estava reduzindo rapidamente as florestas locais. A pena para o infrator reincidente era a morte. Mas foi no século 18 que a humanidade começou a castigar efetivamente o ambiente em que vive. Desenvolvendo máquinas de fiar cada vez mais eficientes, a Inglaterra multiplicou em dez vezes a produção de algodão e deu início à Revolução Industrial cujo símbolo maior é a máquina a vapor, construída por James Watt na década de 1760. Com as novas técnicas, o ferro fundido — que começara a ser obtido numa fusão com o coque em 1709 — ganhou tal qualidade que passou a substituir a madeira nas construções, aumentando sua produção. Ao mesmo tempo, as minas de carvão foram intensamente exploradas, a fim de alimentar a indústria do ferro.

Um enorme contingente de homens, mulheres e crianças deixaram o campo e acorreu às cidades industriais inglesas — Manchester, Leeds e Liverpool, por exemplo — em busca de emprego. As cidades cresceram desordenadamente, com precários serviços sanitários e moradias ruins, que facilitavam a proliferação de doenças. Acresce-se a isso o fato de que as fábricas se localizavam em vales próximos aos rios, em que eram despejados os resíduos industriais. Da Inglaterra, a Revolução Industrial — com suas vantagens econômicas e prejuízos ambientais — atingiu a Europa, os Estados Unidos e, depois, a América do Sul. O filósofo francês Alexis de Tocqueville sintetizou as contradições do processo de industrialização ao relatar o que viu em Manchester: "Desse pútrido escoadouro flui a maior corrente de energia humana para fertilizar o mundo todo. Dessa cloaca imunda, o puro ouro flui. Aqui a humanidade atinge seu desenvolvimento mais completo e o seu maior embrutecimento. Aqui a civilização opera os seus milagres e o homem civilizado se converte quase num selvagem" ("Ensaio sobre a pobreza: Estudos sobre os paradoxos da pobreza e da desigualdade em países em desenvolvimento". Rio de Janeiro: UniverCidade, 2003. 203p.).

Apesar dos malefícios causados ao homem pela poluição ambiental, uma "consciência preservacionista" só começou a se formar neste século com a ocorrência de quatro desastres ambientais de grandes proporções, todos eles causados pela inversão térmica — um fenômeno natural em que uma massa de ar quente impede a subida e dissipação dos poluentes. Em dezembro de 1930, no Vale de Meuse, na Bélgica, mais de 60 pessoas morreram com o aumento da concentração de resíduos emitidos pelas indústrias siderúrgicas da região. Em 1948, poluentes industriais provocaram a morte de 20 pessoas na cidade de Donora, na Pensilvânia, nos Estados Unidos. Dois anos depois, Poza Rica, no México, assistiu à morte de 22 pessoas devido à emissão — a partir de uma indústria — de grandes concentrações de cloro, que não se dispersaram. O acidente ambiental mais dramático até então se deu em Londres, Inglaterra, em 1952, quando houve quatro mil mortes (FREITAS, 2004).

Em 1911, na cidade de Londres, ocorreu o primeiro grande episódio associado à poluição atmosférica. Nesse ano foram registradas mil cento e cinquenta mortes devido à fumaça produzida pelo carvão. Com o aumento da industrialização, os eventos críticos de poluição atmosférica se tornaram cada vez mais frequentes, principalmente na Europa, onde durante os anos de 1956, 1957 e 1962, aproximadamente 2500 pessoas foram contaminadas pelas cinzas volantes com conseqüências deletérias ao trato respiratório (REIS, 2001). A associação entre poluição atmosférica e os resíduos emitidos pelos automóveis foi feita pela primeira vez em novembro de 1949 na Califórnia, nos Estados Unidos. Nessa data, a final do campeonato de futebol provocou um grande congestionamento ao redor do estádio de Berkeley. Uma grande névoa envolveu o estádio, causando mal-estar nos torcedores.

O incidente chamou a atenção das autoridades, que começaram a pensar em medidas de controle da poluição. Em 1955, o Congresso dos Estados Unidos liberou U\$ 5 milhões para estudos sobre os efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde e a economia. Data da década de 60 o estabelecimento dos primeiros padrões de qualidade do ar (CASTRO, 1999).

"Nos países mais desenvolvidos o número de estudos sobre poluição atmosférica e seus efeitos à saúde tem crescido vertiginosamente nas últimas décadas", afirma o professor Luiz Alberto Amador Pereira, da Faculdade de Medicina da USP, que traça a história da poluição atmosférica na introdução de sua tese de doutoramento. "Mas todo esse conhecimento científico tem

influenciado o aperfeiçoamento das ações controladoras somente nos países desenvolvidos" (PEREIRA, 1999).

A partir de 1970, os centros urbanos se tornaram mais concentrados e extensos. O crescimento industrial e o uso de veículos automotores, com a conseqüente emissão de resíduos da combustão de combustíveis fósseis como poluentes atmosféricos, ganharam dimensão de interesse global. Atualmente, a conscientização da sociedade sobre esta problemática pressionou as autoridades a criar legislação específica para o controle da emissão de poluentes, a fim de manter e melhorar a qualidade do ar atmosférico. Apesar de decorridos mais de seis mil anos de história descrita da humanidade, do desenvolvimento da ciência, da descoberta de invenções revolucionárias, da descoberta de novas tecnologias, do avanço considerável da qualidade de vida, para boa parte da população mundial, e do estabelecimento de legislação rigorosa, a poluição (industrial, agrícola e urbana) está presente em nosso cotidiano com suas conseqüências graves para o planeta.

## **1.2 Efeitos respiratórios da poluição do ar**

O sistema respiratório é o principal mecanismo de trocas gasosas e portanto, irá sofrer exposição direta dos contaminantes atmosféricos. Habitualmente a poluição do ar tem sido caracterizada como um agente causador ou agravante das doenças do sistema respiratório, tais como bronquite crônica enfisema pulmonar, câncer de pulmão, asma brônquica e infecções respiratórias. Estas podem ser causadas por infecções patogênicas, ou por agentes irritantes do aparelho respiratório, como os que ocorrem na fumaça do cigarro e nas emissões industriais.

A poluição do ar causa resposta inflamatória no aparelho respiratório induzida pela ação de substâncias oxidantes, as quais acarretam aumento da produção, da acidez, da viscosidade e da consistência do muco produzido pelas vias aéreas, levando, conseqüentemente, à diminuição da resposta e/ou eficácia do sistema mucociliar (MARIANO, 2005).

A seguir estão relatados alguns dos principais efeitos respiratórios adversos da exposição crônica associada aos poluentes do ar originados da queima de combustíveis fósseis (BRUNEKREEF, 2002). São eles o aumento: da mortalidade, da incidência de câncer de pulmão, da freqüência dos sintomas e intensidade das crises de asma, da incidência das infecções respiratórias baixas, exacerbação das crises em indivíduos portadores de doenças respiratórias, das hospitalizações,



tanto na frequência como na duração, das visitas médicas e à emergência, do uso de medicamentos, da prevalência do chiado, da prevalência ou incidência de aperto no peito, da prevalência ou incidência de tosse e hipersecreção pulmonar, da incidência infecções vias superiores comprometendo a qualidade de vida e da irritação nos olhos, garganta e narinas podendo interferir na vida normal.

Observa-se também a redução da capacidade de exercer as tarefas diárias por piora da dispnéia ou angina e da capacidade vital forçada.

Alguns efeitos respiratórios adversos (adaptado de Brunekreef, 2002, e [www.health.state.mn.us/divs/eh/indoorair/voc/](http://www.health.state.mn.us/divs/eh/indoorair/voc/)) foram citados na exposição aguda como: Irritações nos olhos com lacrimação ou não, nas vias aéreas em geral como nariz, na garganta, dor de cabeça, náuseas, vômitos, tonturas e exacerbação da asma. Na exposição crônica foram citados o aparecimento de câncer, danos ao fígado, ao rim e ao SNC.

Muitos estudos estão sendo conduzidos até o presente momento com produtos químicos isolados. Pouco se sabe sobre os efeitos da exposição combinada de compostos orgânicos voláteis. A melhor medida de proteção é limitar a exposição aos produtos e materiais que possa conter COV sempre que possível. Algumas pessoas estão sob maior risco devido a problemas de fragilidade do sistema respiratório como crianças, idosos e asmáticos e pessoas com sensibilidade aumentada aos produtos químicos e que sejam mais susceptíveis á doenças devido à exposição aos COV.

### **1.3 Efeitos cardiovasculares da poluição do ar**

Nos últimos dez anos, estudos experimentais e observacionais têm apresentado evidências consistentes sobre os efeitos da poluição do ar, especialmente do material particulado fino, na morbidade e mortalidade por doenças cardiovasculares (cardíacas arteriais e cerebrovasculares). Tanto efeitos agudos (aumento de internações e de mortes por arritmia, doença isquêmica do miocárdio e cerebral), como crônicos, por exposição em longo prazo (aumento de mortalidade por doenças cerebrovasculares e cardíaca) têm sido relatados. O aumento da poluição do ar tem sido associado ao aumento da viscosidade sanguínea, de marcadores inflamatórios (proteína C reativa, fibrinogênio) e da progressão da arteriosclerose, a alterações da coagulação, à redução da variabilidade da frequência cardíaca (indicador de risco para arritmia e morte súbita), à

vasoconstrição e ao aumento da pressão arterial, todos os fatores de risco para doenças cardiovasculares. (BRAGA, 2001)

Um abrangente e bem controlado estudo prospectivo realizado encontrou risco aumentado de mortalidade relacionada à poluição do ar que variou de 8% a 18%, para diversos tipos de doenças cardíacas.

## **2 O Refino do Petróleo**

O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que apresenta ainda contaminações de metais e outros componentes inorgânicos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, sendo a composição função de reservatório de origem.

Quando sem refino, o óleo cru, ou petróleo bruto, tem apenas aplicação industrial ou comercial como óleo combustível e para que seja aproveitado ao máximo seu potencial energético, deve ser submetido a processos de refino para a produção de derivados variados.

O refino de petróleo consiste em uma série de operações de beneficiamentos pelos quais passa o material bruto para a obtenção destes derivados de grande valor comercial agregado. Estes processos de refinamento englobam etapas físicas e químicas de separação, onde se separam as frações destiladas. Estas por sua vez são reprocessadas em seguintes estágios de refino, podendo ser por conversão química, térmica ou catalítica que resultam nos produtos finais especificados segundo um padrão de qualidade e desempenho.

### **2.1 As Refinarias**

A realização das complexas operações de refino do petróleo bruto é conduzida através de operações unitárias múltiplas e processos complementares de polimento em refinarias de petróleo e é função das propriedades físico-químicas da carga bem como da necessidade de qualidade dos derivados gerados. Desta forma as refinarias apresentam grandes diferenças de localização, projetos e esquemas de refino (MARIANO, 2002).

### 2.1.1 Esquemas de refino

Além de o petróleo ser em si uma mistura bastante complexa, é também muito diferente em perfil de componentes químicos, sendo, portanto de se esperar que o rendimento em qualidade e em quantidade das frações obtidas para um determinado esquema de refino difira também entre os diversos petróleos.

Os processo de refinação têm por objetivo o rendimento otimizado de derivados, com o mais elevado padrão de qualidade e ao menor custo operacional possível. Sendo que igualmente importante durante a operação a minimização da geração de resíduos perigosos, passivos ambientais e subprodutos de pequeno valor agregado, sem desviar a atenção da segurança dos envolvidos direta ou indiretamente na operação, e na população circunvizinha.

As características do petróleo têm grande influência sobre a escolha das técnicas a serem adotadas no refino e irão determinar o perfil de rendimento dos produtos que serão obtidos de um dado petróleo num determinado esquema de refino. Pode então ser concluído que nem todos os derivados podem ser produzidos com a mesma qualidade e de forma economicamente viável a partir de qualquer tipo de petróleo. Da mesma forma não existe um único esquema de refino que seja aplicável a qualquer tipo de óleo bruto visando um rendimento determinado.

Outro aspecto muito importante além do esquema de refino, segurança, meio ambiente e saúde ocupacional é a logística racional e econômica da colocação quantitativa e qualitativa dos derivados em seu mercado consumidor. Para atender estes requisitos diversos arranjos, e unidades de processamento compõem uma refinaria de petróleo e o conjunto é chamado de esquema de refino.

Além das diferenças de composição da carga, esquema de refino, as demandas de mercado podem variar de tempos em tempos, assim como as pressões ambientais e governamentais devidas a uma organização social dinâmica. Isto faz com que novas técnicas de refino com eficiências cada vez mais próximas da totalidade e com rentabilidade maiores ocupem o espaço dos processos antigos que por sua vez caem em obsolescência. Assim se apresenta,

resumidamente, a realidade do perfil de refino, que investe somas consideráveis de recursos para atingir a meta de ser eficientemente “limpo”, num processo contínuo de melhorias.

### 2.1.2 Os poluentes da Indústria do Petróleo

A indústria do petróleo, juntamente com a indústria siderúrgica, é mundialmente reconhecida como uma das atividades econômicas com maior potencial de impacto ao meio ambiente, e é também responsável pelo fornecimento de cerca de 40% da energia consumida no Brasil. Desde a pesquisa de jazidas de petróleo, que pode comprometer ecossistemas marinhos, até o comércio de derivados nos postos, que podem vaziar e contaminar solo e aquíferos, a enorme escala de operação dessa indústria de hidrocarbonetos, bem como o maciço consumo de seus produtos, exige atenção constante de instituições responsáveis pelo controle ambiental das atividades econômicas.

Para se ter essa percepção, considere que essa atividade extrai de alguns poucos locais específicos do interior da crosta terrestre um material com características peculiares, o petróleo, e o transporta em volumes gigantescos através dos mares e continentes. Na grande maioria das vezes, seu próximo destino após a extração não é o seu destino final, fazendo com que o óleo bruto e seus inúmeros produtos e subprodutos percorram uma rede de distribuição e beneficiamento bastante intrincada, estabelecida de acordo com as diferentes necessidades de cada país ou região. A indústria de hidrocarboneto tem como característica marcante a geração de significativos impactos positivos e negativos sobre o ambiente em que realiza suas operações e onde seus produtos são consumidos. Nessa seqüência, novas etapas de transporte e distribuição em variadas escalas são adicionadas. É de se esperar portanto que, dentre o leque das atividades antropogênicas, a indústria do petróleo tenha um potencial de impacto ambiental provavelmente único.

É na parte superior dessa cadeia de produção, onde se inclui a extração, transporte e refino do óleo bruto e o transporte de seus produtos e subprodutos, onde se observam as maiores probabilidades de impacto ambiental, nas áreas de extração terrestres e marítimas, nas áreas portuárias de carga e descarga, nas refinarias e nas rotas de transporte. E é nesse segmento que eventualmente são registrados acidentes ambientais de porte significativo da era industrial, seja na forma de acidentes indesejáveis ou como parte inevitável da rotina desta cadeia produtiva, os

eventuais danos ambientais da indústria petrolífera são diagnosticados e monitorados através da detecção no meio ambiente de substâncias intrínsecas ao petróleo e seus derivados.

Dentre as substâncias analisadas como indicadoras de poluição, merecem destaque os hidrocarbonetos saturados, incluindo os n-alcenos e os isoprenóides pristano e fitano, o benzeno e seus similares da família dos hidrocarbonetos monoaromáticos. Também os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dentre eles o naftaleno e o fenantreno, os compostos biomarcadores do grupo dos terpanos e dos esteranos e os aditivos comercialmente incorporados aos derivados do petróleo para adequar suas propriedades aos seus diversos usos na ponta final do consumo.

Em conjunto, esses indicadores permitem quantificar a presença do óleo e seus derivados e acompanhar a trajetória da degradação física, química e biológica desses materiais em direção à sua atenuação e incorporação final ao meio ambiente natural. São usados inclusive para dirimir questões contenciosas e apurar responsabilidades forenses, quando a composição do material observado em um dado derrame é comparada com a assinatura química do petróleo existente nas diferentes regiões produtoras da Terra.

Na solução de contenciosos, tem-se por exemplo o caso de derramamentos em áreas de mar internacional e o descarte da água de lavagem de tanques petroleiros em áreas portuárias de grande movimento. Trata-se portanto de situações nas quais o agente causador do acidente não é flagrado em sua ação danosa, não se apresenta espontaneamente, ou não pode ser prontamente identificado.

O desafio que se coloca para o setor produtivo e para a pesquisa científica é o de manter esses poluentes dentro dos níveis aceitáveis de tolerância ambiental, estabelecendo assim uma relação harmoniosa entre a indústria petrolífera e o meio circundante.

Entre os segmentos que compõe a indústria de petróleo, o refino é responsável por grande parte da poluição gerada por essa indústria. Os processos utilizados para transformar o petróleo bruto em derivados impactam diretamente a quantidade e a qualidade dos recursos naturais das áreas de influência das refinarias. A qualidade dos derivados produzidos depende também dos tipos de processos utilizados, que são fatores determinantes para as características das emissões geradas, pela queima dos mesmos, destacando-se as emissões de fontes móveis geradas, em sua maioria, por veículos movidos a gasolina e diesel que responderam por 50,3% do consumo total de derivados no Brasil em 2003.

O volume de emissões aéreas geradas na refinaria, segundo levantamento realizado em 2005 pela CETESB, sobre a contribuição de 41 grandes empresas na geração de poluentes industriais na região de Campinas, indica que, do total de poluentes gerados, as indústrias locais de hidrocarbonetos foram responsáveis por 96% das emissões de hidrocarbonetos para atmosfera.

Além dos impactos locais, os tipos de processos utilizados na refinaria são um dos fatores determinantes do volume de emissões de veículos a diesel e gasolina, especialmente no que diz respeito à capacidade desses processos gerarem combustíveis com menores teores de enxofre. A queima de combustíveis com altos teores de enxofre, além de gerar óxidos de enxofre, prejudica a ação de catalisadores de conversão de gases poluentes em substâncias não-nocivas, instalados nos escapamentos. Cabe aqui colocar que os fabricantes de veículos também têm um papel a cumprir nessa frente, fornecendo motores adequados ao combustível produzido. A tabela 3 (USEPA, 2003) abaixo mostra a contribuição das fontes móveis para a poluição do ar:

Tabela 1 – Emissões de poluentes de combustíveis fósseis por fontes móveis (USEPA-2003)

Fonte	Poluentes (% em relação à mistura de gases emitidos)			
	<u>CO</u>	<u>HC</u>	<u>NO<sub>x</sub></u>	<u>SO<sub>x</sub></u>
Diesel (escapamento)	24,21	16,74	78,25	7,62
Gasolina (escapamento)	38,37	17,14	9,75	4,46
Gasolina (cárter/evaporativa)	-	27,65	-	-

## 2.2 Origem e aspectos e impactos ambientais

Estabelecer onexo causal entre os níveis isolados de emissão de um determinado poluente e seus aspectos e impactos ambientais, sociais e ocupacionais é bastante complexo. Isto dado ao número de fatores que influenciam direta ou indiretamente a emissão gasosa e sua propagação devido ao clima e suas variações. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos neste sentido e também na avaliação do impacto das emissões na flora e fauna o que tem ainda como complicantes a biodiversidade e a susceptibilidade de cada particular espécie às condições particulares de adaptabilidade ao stress entre outras.

No caso da saúde humana, é fator influente além do gênero, a raça, o status socioeconômico, hábitos de vida como alcoolismo, tabagismo, sedentarismo, herança genética e ocupação. A avaliação do impacto pode ainda ser tendenciada pela interação entre dois ou mais poluentes com outras variáveis meteorológicas, doenças infecciosas e a sinergia entre alguns destes fatores. Estas interações justificam grandes diferenças percebidas nos estudos epidemiológicos e toxicológicos de populações (Mariano, 2001).

Com relação aos impactos locais, existem diversas regulações que determinam padrões gerais para o consumo de recursos naturais e volumes de emissões, além de regras da Agência Nacional de Petróleo (ANP), específicas para refinarias. Destacam-se aqui as regras de licenciamento ambiental (instituído pela Lei 6.938/81), que prevêm atividades potencialmente poluidoras listadas na Resolução Conama nº 001/86. As empresas devem se submeter a um processo que inclui levantamentos preliminares de impactos, condição para se obter o licenciamento prévio, estudos sobre os riscos de operação que possibilitam obter a licença de instalação e planos de ação em situações de emergência condição para obter a licença de operação. Antes desses procedimentos são exigidos Estudos de Impactos Ambientais (EIA); concedidas às licenças, são exigidos Relatórios de Impacto Ambiental (RIMA). Essas licenças têm um prazo de validade, fixado em função das características do empreendimento: no estado de São Paulo, as licenças das refinarias têm duração de dois anos.

As emissões geradas pelo consumo de derivados em veículos são controladas no âmbito do PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, elaborado através da colaboração entre instituições atuantes nos setores de combustíveis e veículos. Cabe ao PROCONVE analisar parâmetros de engenharia do veículo relacionados à emissão de poluentes e definir testes para quantificar as emissões. Os limites de emissões são definidos em resoluções do CONAMA, a partir das quais a ANP fixa as especificações dos combustíveis comercializados no país. Essas especificações freqüentemente exigem a adoção de modificações significativas nos processos de produção de combustíveis.

Nas duas frentes de atuação da regulação-impactos locais e emissões automotivas- verificam-se resultados positivos na redução da poluição gerada, principal objetivo dessas políticas e que traz como efeito secundário à difusão de tecnologias "ambientais".

As reflexões aqui apresentadas, tomando como exemplo o caso de uma indústria extremamente poluidora, passam uma idéia de otimismo tecnológico, baseada na crença de que o

desenvolvimento tecnológico, causa de inúmeros problemas ambientais, é também a chave para a resolução desses problemas. A esse otimismo tecnológico, porém, acrescente-se também um otimismo institucional, baseado na crença de que para que a técnica se direcione a preservação do interesse público, são necessários mecanismos de controle socialmente construídos. Acredita-se também que esses mecanismos vêm sendo aperfeiçoados pela utilização da participação democrática e de critérios científicos em sua elaboração, permitindo a criação de mecanismos legítimos de controle das atividades produtivas, que se traduzem na ação de órgãos e na aplicação de leis que têm o poder de induzir as empresas a adotarem técnicas redutoras de problemas ambientais. Esse tipo de regulação torna-se assim um importante instrumento de política científica e tecnológica, direcionando as escolhas técnicas para tecnologias "ambientais", e criando incentivos à produção de conhecimento científico e tecnológico nessa área.

### 2.2.1 Acido Sulfídrico – H<sub>2</sub>S

#### **i –Origem**

É gerado em processos ambientais não antropogênicos e também em pirólise ou craqueamento térmico em geral de óleos orgânicos de origem fósseis ou não que contenham derivados de enxofre. Em processos químicos e petroquímicos, é gerado principalmente em unidades de polimerização, adoçamento ou lavagem cáustica de gás ácido, gás liquefeito de petróleo, GLP, e Unidade de recuperação de enxofre, URE.

#### **ii -Odor característico do**

O odor de “ovo podre” característico não é um parâmetro seguro para avaliar o nível das concentrações que são perigosas uma vez que a fadiga olfatória ocorre em cerca de 2 a 15 minutos em concentrações acima de 100 ppmv, ou seja, o odor passa a ser despercebido.



### **iii -Efeitos sobre a Saúde Humana**

Altamente tóxico, o  $\text{H}_2\text{S}$  é irritante e atua sobre o SNC – sistemas nervoso central, os olhos e as vias respiratórias. A intoxicação pode ser aguda, subaguda ou crônica dependendo das condições da exposição, concentração do poluente no ar e susceptibilidade individual.

#### **a - Exposição aguda**

O  $\text{H}_2\text{S}$  é um gás e por conseguinte sua via de penetração é através do trato respiratório, sendo também a absorção subcutânea humana ainda sob estudos inconclusivos. Uma vez na corrente sanguínea, é distribuído sistemicamente pelo organismo. No SNC causa excitação seguida de prostração, dor de cabeça, náuseas, vômito, alucinações amnésia, irritabilidade, delírios, sonolência, fraqueza, convulsões e morte. Por vias respiratórias direta causa, tosse, expectoração sanguinolenta, respiração acelerada, espasmo brônquico, broncopneumonia e traqueobranquite.

#### **b - Exposição crônica**

Não são conclusivos os estudos sobre exposição crônica humana ao  $\text{H}_2\text{S}$ , porém existem estudos sobre a possível ocorrência de efeitos sistêmicos, tais como: alterações neurológicas, distúrbios neurovegetativos, vertigens, dores de cabeça, nervosismo, paralisia e fraqueza. Em mulheres grávidas, foram percebidas elevadas taxas de abortamentos quando expostas ao  $\text{H}_2\text{S}$ , além de perturbações digestivas, como perda de apetite, de peso, náuseas e bronquite crônica (Liliamtis, 2003).

### **iv - Efeitos sobre o Meio Ambiente**

A exposição ao  $\text{H}_2\text{S}$  causa chamuscamento na cobertura vegetal quando ocorrem as chuvas ácidas resultantes da síntese do ácido sulfúrico pela oxidação do  $\text{H}_2\text{S}$  na presença de oxigênio do ar ambiente, vapor de água e catalisado pelos raios UV.

### 2.3.2 Compostos Orgânicos Voláteis - COV

#### **i - Definição**

COV - “Compostos Orgânicos Voláteis” significa quaisquer compostos orgânicos que tenham ponto de ebulição inicial menor ou igual que 250 °C, medido na pressão padrão de 101,3 kPa.

Os COVs são emitidos como gases de determinados sólidos ou líquidos, incluindo uma grande variedade de produtos químicos, alguns podendo causar efeitos deletérios à saúde de curto ou longo prazo. As concentrações de COV são consistentemente mais elevadas em ambientes fechados, até dez vezes mais, do que ao ar livre. COV são emitidos por uma larga variedade de produtos podendo numerar aos milhares. Os exemplos incluem: tintas, solventes, produtos de limpeza e lavanderia, pesticidas, materiais de construção, móveis, produtos de escritórios como fluidos de impressora, copiadora, corretivos, produtos gráficos, e matérias para artesanato incluindo colas, adesivos, marcadores, e soluções fotográficas. COV estão presentes em tudo relacionado com tintas, materiais de revestimento e fluídos de limpeza.

Os sinais chave dos sintomas associados com exposição aos COV incluem irritação de mucosas nasais e desconforto na garganta, dor de cabeça, reação alérgica dermatológica, perturbações respiratórias, enjôos, fadiga, tontura.

Os órgãos reguladores ambientais especialmente o EPA estão muito preocupados com a liberação do COV no ambiente, bem como os conselhos estaduais de qualidade do ar em todo o país. COV são fatores de contribuições significantes na produção de ozônio, um poluidor significativo das grandes cidades, e que é provado ser um perigo para a saúde pública.

Quando localizado na atmosfera superior, o ozônio protege a Terra e o ambiente, pela reflexão dos raios solares ultravioleta. Todavia quando o ozônio é produzido e encontrado no nível do solo se torna um poluidor importante e causa danos a diversas formas de vida.

Segundo o EPA o ozônio é um gás altamente reativo que afeta negativamente a funções normais dos pulmões em muitas pessoas saudáveis. Estudos mostram que respirar ar com concentrações de ozônio acima dos padrões de qualidade agrava os sintomas de doenças pulmonares e tendem a aumentar a taxa de ataques de asma. Exposições prolongadas a ozônio causam dano permanente ao tecido dos pulmões e interfaces com o funcionamento do sistema imunológico.

O controle do ozônio tem sido difícil devido a este não ser emitido no ar e sim ser formado na atmosfera através de um processo de fotossíntese. COV desempenham um grande papel no processo fotoquímico e produção de ozônio uma vez que reagem com óxidos de nitrogênio no ar e na presença de luz solar formando ozônio. Devido a este fato a monitoração de COV é um método efetivo para minimizar os níveis de ozônio (USEPA, 2003).

## **ii - COV em Refinarias de Petróleo**

Emissões atmosféricas provenientes de refinarias de petróleo incluem emissões fugitivas de COV presentes no óleo cru, em suas frações e emissões geradas pela queima de combustíveis nos aquecedores de processo e caldeiras, além das emissões das unidades de processo propriamente ditas.

As contribuições vêm de centenas ou até milhares de pontos que escapam em toda a refinaria das fontes potenciais que compreendem principalmente bombas, tanques, válvulas de alívio, flanges, selos, etc. Mesmo que os vazamentos sejam aparentemente imperceptíveis o somatório destas contribuições é significativo e geralmente é a maior fonte coletiva de emissões de uma refinaria. Estas emissões podem ser reduzidas através de diversas técnicas, procedimentos gestores como a redução do número de tanques de armazenamento com teto fixo, equipamentos com maior resistência a vazamentos, duplos selos. Este conjunto de atitudes e mudança de cultura de operação pode ser chamado de um programa de “prevenção e detecção e contenção de vazamentos de COV” (MARIANO, 2002).

## **iii - Benzeno, Tolueno e Xileno – BTX**

### **a – Origem**

Compostos derivados principalmente do petróleo e por conseqüência estão presentes na maioria das operações de refino. Além da ocorrência natural ainda são gerados quando do processamento de reforma catalítica de derivados. A volatilidade natural do BTX faz com que sejam parte efetiva das emissões fugitivas e a maior contribuição para emissões de COV.

## **b - Efeitos na Saúde Humana**

### **b.1 -Exposição Aguda**

O benzeno é um líquido incolor, com odor característico orgânico e agradável de “amêndoas doces”, é também altamente volátil. Por ser lipossolúvel ele é rapidamente absorvido pelas mucosas das vias respiratórias quando inalado ou por contato direto com a pele, tecidos ricos em gorduras como o SNC e a medula óssea.

Cerca de 50 % do benzeno inalado é absorvido pelo organismo. Deste de 10 a 50 % são eliminados pela urina após serem metabolizados no fígado.

Nas vias respiratórias o efeito agudo é de tosse, rouquidão e edema pulmonar. Devido sua grande lipossolubilidade atua principalmente como depressor do SNC, causando dor de cabeça, fadiga, tontura, convulsão, coma e morte como consequência de parada respiratória. Pressupõe a arritmias cardíacas graves consequência da sensibilização do músculo do miocárdio. A exposição a concentrações acima de 20.000 ppmv é instantaneamente fatal.

O benzeno líquido pode ser absorvido através da pele onde pode provocar efeitos irritantes de dermatite de contato, eritema e bolhas.

O contato com os olhos provoca sensação de queimação com lesão das células epiteliais.

A ingestão de benzeno provoca sensação de queimação na mucosa oral, na faringe e no esôfago, tosse e dor. A ingestão da substância na dosagem de 15 a 20 ml pode provocar morte no adulto.

### **b.2 - Exposição Crônica**

A exposição crônica ao benzeno pode provocar ataque e destruição à medula óssea, o que pode resultar em anemia aplástica e leucemia aguda. Aberrações nos cromossomos foram observadas em indivíduos expostos ao benzeno tanto em células da medula óssea quanto nos linfócitos da corrente sanguínea. O benzeno também é classificado como cancerígeno e imunodepressor devido à diminuição na quantidade de leucócitos, hemácias e plaquetas do sangue.

A exposição prolongada pode também causar fadiga, náuseas, perda de apetite, vertigem, dor de cabeça, irritabilidade e nervosismo. O contato prolongado com a pele causa secura, fissura, dermatite e danos no fígado.

### c - O Benzeno em Refinarias de Petróleo

O problema do benzeno nas refinarias é inserido no contexto ocupacional mais do que no aspecto ambiental. Por este motivo é classificado com o grau de insalubridade máximo, sendo considerado moderado seu grau de risco à saúde quando exposição aguda e grau alto na exposição crônica excessiva (API, 1998). O benzeno foi confirmado como agente carcinogênico para o homem e animais. A tabela 3 abaixo trás o resumo dos principais efeitos do benzeno sobre o organismo humano em diferentes concentrações:

Tabela 3 - Resumo dos Principais Efeitos do benzeno sobre o Organismo Humano em Diferentes Concentrações (API, 1998)

<u>Concentração de vapores Benzeno</u> (ppmv)	<u>Tempo de Exposição</u> (h)	<u>Resposta</u>
25	8	<i>Nenhuma</i>
50-100	6	<i>Leve sonolência e dor de cabeça leve</i>
500	1	<i>Sintomas de toxicidade aguda</i>
7000	0,5	<i>Perigo de vida e efeitos imunodepressores</i>
20000	0,08 (5 min)	<i>Fatal</i>

### d - Efeitos sobre o Meio Ambiente

A narcose é um efeito observado pela ação do benzeno em organismos aquáticos devido às intoxicações agudas promovidas por substâncias químicas, o que ocorre quando uma substância se acumula de maneira não específica nas membranas celulares e interfere com a normalidade do funcionamento das membranas. No caso de peixes, a resposta observada a estes fenômenos é a intensidade da pigmentação da pele e decréscimo de atividade e redução aos estímulos externos. Os efeitos são reversíveis quando retiradas as causas impactantes, ao passo que a narcose prolongada pode levar à morte.

Em presença de oxigênio, o benzeno pode ser naturalmente biodegradado. Juntamente com o tolueno, e xilenos o benzeno reage com compostos químicos da baixa atmosfera, contribuindo deste modo para a formação de ozônio e para a formação do “*smog*” fotoquímico.

#### **iv - Métodos de determinação de COV padrão (2004/42/EC - European Parliament Council)**

Análise de COV no produto de acordo com o método analítico especificado na diretiva, ou seja, no ISO 11890-2 ou ASTM D 2369 quando o produto contém diluentes reativos.

Por razões de práticas o conteúdo máximo de COV de um produto líquido pode ser determinado por cálculos. O limite de COV fixado na diretiva para produtos comerciais acabados de forma que o máximo COV deve ser calculado baseado em qualquer adição recomendada de solventes para a viscosidade em tintas, etc.

#### **v - Cálculo de COV em produtos comerciais acabados**

Refere-se à máxima quantidade de COV que pode ser introduzida a partir de um determinado processo industrial, por exemplo: de tintas decorativas ou automobilísticas, fora do processo primário de produção. A adição deverá ser a partir do que for especificado para a redução da viscosidade ou afinamento do produto ou qualquer outra adição recomendada de diluente conforme especificada pela folha de produto do material. A formulação que tem um ponto de ebulição especificado mais baixo que 250°C e que estará presente em 1 litro de material acabado.

O cálculo pode ser feito a partir da medida analítica dos dados do conteúdo de COV em gramas por litro, conseqüentemente, pela densidade do produto que é medida pelo método de determinação da densidade ou ISO 2811.

#### **vi - Procedimento para determinação do COV em vazamentos e fontes pontuais (EPA)**

Posicionar a haste do sensor na entrada da superfície da interface do componente onde pode estar havendo a emissão de COV. Mover a haste em torno da periferia do ponto enquanto observa a

leitura do instrumento. Se for observada alguma medida aumentada, lentamente posicione onde o vazamento é indicado até a leitura máxima ser obtida.

Deixe a entrada da haste na localização da leitura máxima por aproximadamente duas vezes o tempo de resposta do instrumento.

Os dados a baixo , tabela 5, reúnem informações do levantamento de dados de fontes emissoras de COV, em 1992 sob critérios do API. O nome da refinaria não foi revelado, nem mesmo a sua capacidade de processamento, porém estima-se que o total está sub-dimensionado por não ter sido consideradas contribuições de superfícies, selos e amostragens que respondem por grande parte das emissões e outras não identificadas (API, 2002):

Tabela 3 - Emissões de COV em Refinaria de Petróleo

Tanques de teto fixo e flutuante	19.086 (toneladas/ano)
Válvulas e Flanges	884
Selos e Amostragens	Não levantado
Canaletas cobertas ou abertas	7.453
Tratamento de Efluentes - ETDI	Não levantado
Água de Resfriamento	Não levantado
<b>TOTAL</b>	<b>27.432</b>

Fontes pontuais de emissão de COV em processos industriais incluem, mas não se limitam a, válvulas, flanges, conexões, bombas e compressores, válvulas de alívio de pressão e vácuo, drenos, válvulas abertas, agitadores, etc.

#### **vii - Determinação de COV por instrumento**

Um dispositivo portátil pode ser usado para detectar COV que desprende de fontes individuais ou localizadas e pontuais e ser capaz de medir o vazamento segundo definido na norma. A escala do

instrumento de medição deverá ser lida até  $\pm 2,5$  % da definição da concentração o vazamento específico.

O instrumento deve ser equipado com uma bomba eletricamente energizada para assegurar que a amostra seja provida ao detector numa taxa constante, numa vazão nominal de 0,1 a 3,0 l/min.

O tipo do detector do instrumento não é diretamente especificado, porém deve atender os seguintes critérios: Ser sensível aos compostos que estão sendo processados e deve atender os requisitos, mas não se limitam a este, oxidação catalítica, ionização de chama, adsorção infravermelho, e fotoionização.

O instrumento deve ser intrinsecamente seguro para operação em atmosferas explosivas e não deve operar sem dispositivos de segurança como exaustor e abafador de chama.

### **viii - Técnicas de Controle de COV**

Pode ser usada uma variedade de técnicas para reduzir emissões de COV, como empregar materiais com quantidade de COV inerentemente baixa irá reduzir a liberação para a atmosfera. Também é possível reprojeter ou adequar novos projetos para reduzir as quantidades que são perdidas como emissões fugitivas. Quando estas técnicas são inaplicáveis ou insuficientes, os sistemas de controle como oxidações térmicas, catalíticas ou biológicas, adsorção, condensação e refrigeração podem ser usadas. Cada uma das técnicas citadas acima, será brevemente descrita a seguir:

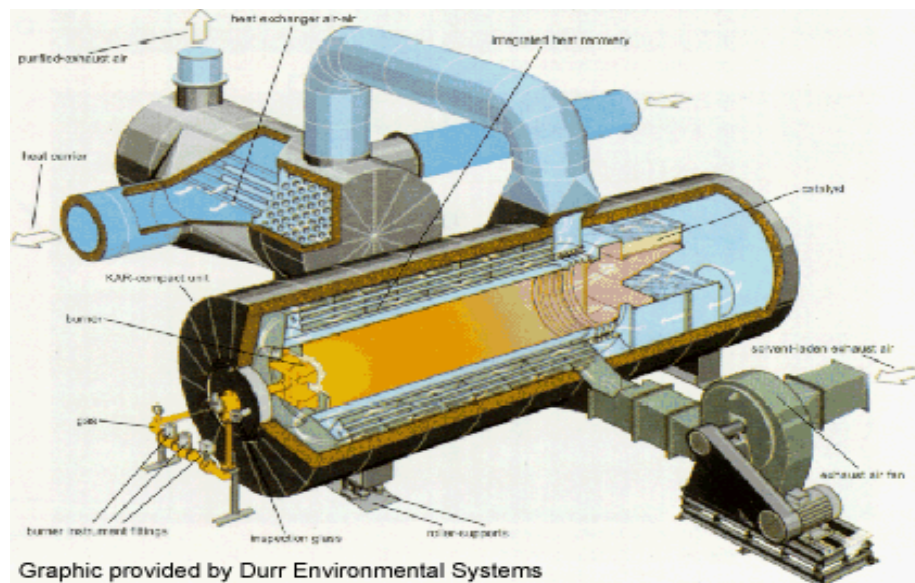
#### **a - Oxidação Térmica**

Numa torre ou reator de oxidação, a entrada do ar contaminado com COV é aquecida muito acima da temperatura de auto-ignição dos compostos orgânicos que precisam ser oxidados. Devido às altas temperaturas, os reatores de oxidação térmica, também conhecidos como incineradores, possuem câmaras de combustão revestidas internamente com material refratário, a



qual irá aumentar consideravelmente o peso do conjunto. A figura 1 abaixo mostra um esquema de um incinerador com recuperação de calor (EPA).

Figura 1- Esquema de um RTO (Oxidação Termo-Regenerativa) com recuperação de calor (Fonte: Gráfico adaptado da Durr Environmental Systems).



O gás carregado do COV é mantido nesta temperatura pelos tempos de residência variando de uma fração de segundos a mais de 2 segundos. A temperatura do gás exausto nas linhas refratárias da chaminé está geralmente entre 550 e 1100°C. Incineradores usualmente apresentam eficiências de destruição de COV superiores a 95 % e muito freqüentemente maiores que 99 %. Os incineradores apresentam a mais ampla aplicabilidade de todos os equipamentos para controle de COV. Eles podem ser usados para praticamente todos os componentes dos COV, e também em concentrações mínimas na faixa de menos de 10 ppmv até concentrações muito altas cerca de 10.000 ppmv. Raramente os incineradores são utilizados em concentrações de COV excedentes aos 25 % do limite mínimo de explosividade (LEL). Este limite é imposto por restrições de segurança devido à possibilidade de um pico de concentração exceder o LEL, e explodir a

corrente de gás. O limite de 25 % do LEL depende dos constituintes do gás e geralmente está na faixa de 10.000 a 20.000 ppmv.

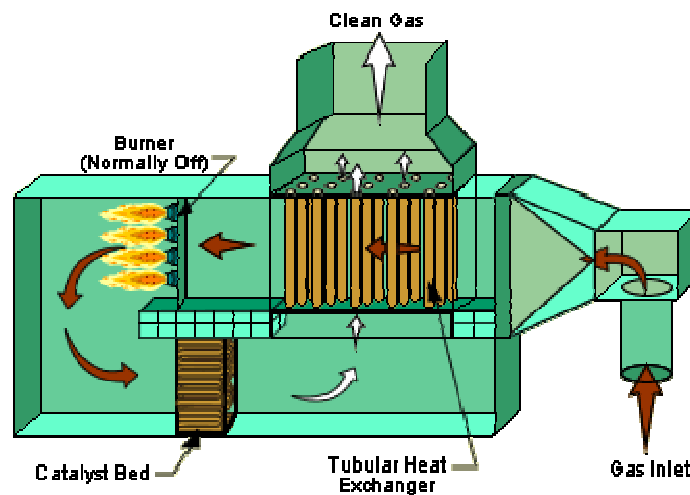
Uma das maiores limitações dos incineradores é a grande quantidade de combustível requerido para aquecer a corrente de gás à temperatura necessária para uma destruição de COV de alta eficiência. São utilizados trocadores de calor para aproveitar parte desta energia, este equipamento é comumente chamado de câmara de recuperação de calor. Este tipo de trocador de calor apresenta uma eficiência de 60 % dependendo do tamanho da unidade. Alguns tipos de incineradores usam grandes câmaras para recuperação de calor. Estas câmaras ou leitos apresentam eficiências acima de 95 %. Devido à quantidade de calor que pode ser recuperada e retornada à corrente de gás da entrada, estas unidades são chamadas de Regeneradores Térmicos Oxidativos ou RTO. Estes requerem, portanto menos combustível para manter a câmara de combustão na temperatura necessária para a incineração.

Os incineradores quando operam com materiais que contém cloro bromo ou fluor, geram HCl, Cl<sub>2</sub>, HF, and HBr como subprodutos durante a oxidação. Como parte do controle da poluição do gás, é usada uma torre lavadora absorvente para coletar estes contaminantes antes do gás tratado ser liberado para a atmosfera.

### **b - Oxidação Catalítica**

Câmaras de oxidação catalítica operam a temperaturas substancialmente menores que os reatores de oxidação térmica. Devia presença do catalisador, as reações de oxidação podem ser realizadas na faixa de 260 °C a 538 °C. Tipos comuns de catalisadores incluem metais nobres como platina e paládio e materiais cerâmicos. A destruição por oxidação catalítica usualmente excede 95% e freqüentemente excede 99%. Um esquema de um oxidante catalítico pode ser notado na figura 2 abaixo.

Figura 2 - Incinerador Catalítico (Fonte: USEPA, 2003);



Em função da temperatura do gás relativamente baixa na câmara de combustão não há necessidade de revestimento refratário para proteger o corpo de reator. Isto minimize o peso do equipamento e provê uma opção de montar a unidade em tetos ou coberturas próximo aos pontos de geração de COV. Esta possibilidade pode reduzir o custo total do sistema pela limitação da distância que o fluxo com COV deva ser transportado em dutos.

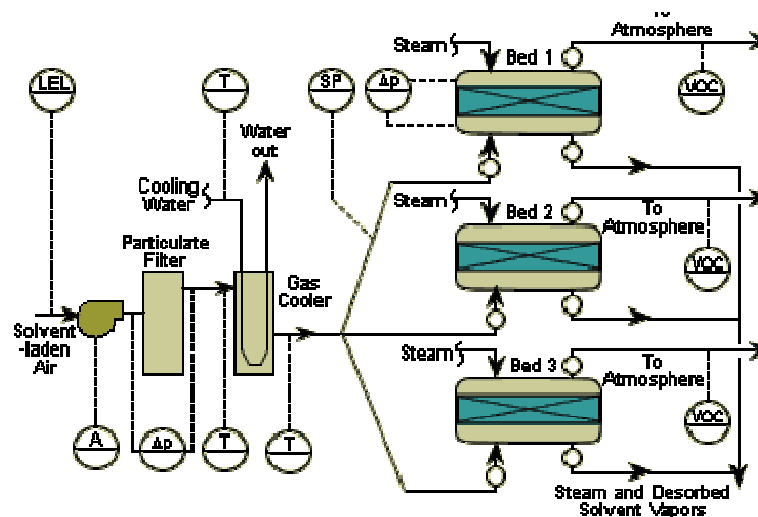
Sistemas de oxidação catalítica também são aplicáveis numa vasta faixa de correntes carregadas com COV, porém estes não podem ser usados em fontes que geram pequenas quantidades de envenenadores de catalisador. Venenos catalíticos são compostos que reagem com o catalisador quimicamente e de forma irreversível, e alguns são comuns como o fósforo, zinco e estanho. Outro problema potencial de operação associado aos reatores catalíticos é a vulnerabilidade aos produtos químicos ou materiais particulados que mascaram ou sujam a superfície do catalisador. Se as condições das unidades são potencialmente severas, não devem ser instaladas unidades catalíticas. Da mesma forma reatores térmicos não devem exceder a 25% do LEL, valor este que equivale a uma concentração de COV de 10.000 a 20.000 ppmv.

### c - Adsorção

Leitos de adsorção são geralmente usados numa das duas diferentes situações:

- Quando o fluxo de gás carregado de COV só contém de um a três solventes orgânicos e é econômico recuperar e reusar estes compostos ou,
  - Quando o fluxo de gás carregado de COV contém um grande número de compostos orgânicos em baixa concentração e é necessário pré-concentrar estes orgânicos antes da oxidação catalítica:
- Um fluxograma de um sistema de absorção em leitos múltiplos para coletar e recuperar solventes orgânicos como é visto na figura 3 a seguir:

Figura 3 – Absorvedor multi-leito para recuperação de solvente. (Fonte: USEPA)



O gás carregado de COV geralmente é resfriado antes da entrada do sistema de absorção porque a efetividade da adsorção melhora em temperaturas mais baixas. À medida que o fluxo de gás passa através do leito, os compostos orgânicos adsorvem fracamente na superfície do carbono ativado, zeólita, ou polímero orgânico usado como adsorvente. Geralmente todos os adsorventes comerciais usados têm alta área superficial por grama de material. Quando o adsorvente se aproxima da saturação com vapor orgânico, um leito é isolado da corrente do gás e dessorvido. Vapor de baixa pressão ou nitrogênio à quente é geralmente usado para remover compostos orgânicos fracamente adsorvidos.

A corrente concentrada do ciclo de dessorção é tratada para recuperar os compostos orgânicos. Após a adsorção o leito retorna ao serviço, e outro leito no sistema é isolado e dessorvido.

Em geral os sistemas de adsorção são geralmente limitados a fontes geradoras de compostos orgânicos com peso molecular aproximadamente maior que 50 e menor que 200. Os compostos orgânicos de baixo peso molecular usualmente não adsorvem suficientemente. Os compostos de alto peso molecular adsorvem tão fortemente que é difícil remover estes materiais do adsorvente durante o ciclo de dessorção.

Os sistemas de adsorção podem ser usados para uma ampla variedade de concentrações de COV de menos de 10 ppmv a aproximadamente 10.000 ppmv. O limite superior da concentração é devido ao risco potencial de explosão quando a concentração total de COV excede a 25 % do LEL (*lower explosion level*). Para sistema que contenham material particulado ou alto teor de umidade, os sistemas de adsorção não são recomendados porque podem colmatar os poros ou capilares dos espaços do material adsorvente. Geralmente a eficiência de adsorção excede a 95 % e frequentemente está na faixa 98 a 99 %. A eficiência de remoção aumenta com a redução da temperatura do gás.

#### **d - Condensação, Refrigeração e Criogenia.**

Os sistemas de condensação, refrigeração ou criogenia removem vapores orgânicos por fazê-los condensar em uma superfície fria. Estas condições frias podem ser criadas pela passagem de água fria através de um trocador indireto de calor, por nebulização de líquido frio numa câmara aberta com a corrente de gás, pelo uso de fluido refrigerante à base de *freon* para criar serpentinas muito frias ou pela injeção de gases criogênicos tais como nitrogênio líquido na corrente do gás. A concentração de COV é reduzida ao nível equivalente à pressão de vapor dos componentes na temperatura de operação. Sistemas de condensação e refrigeração são geralmente usados em altas concentrações e baixas vazões de gás. As aplicações típicas incluem terminal de carga de gasolina e vasos de reações químicas.

As eficiências de remoção dependem grandemente da temperatura de saída do gás. Para sistemas de condensação com água fria, a temperatura de saída do gás está usualmente entre 104 a 122 °C e a eficiência de remoção resulta entre 90 a 99 % dependendo especificamente da pressão de vapor dos compostos. Para sistemas refrigerantes e criogênicos as eficiências de remoção podem ser consideravelmente acima de 99% devido às pressões de vapor extremamente baixas de todos os COV essenciais nas temperaturas extremas de 20 a -9 °C. Os sistemas de condensação,

refrigeração e criogenia são usualmente usados em correntes gasosas que contém somente COV. Concentrações elevadas de materiais particulados são raras nos tipos de aplicações que geralmente aplicam sistemas de controle de COV. No entanto se existe material particulado na corrente gasosa, este pode se acumular nas superfícies do sistema de condensação e reduzir a eficiência da transferência de calor.

### **e - Oxidação Biológica**

Os sistemas biológicos são dispositivos de controle relativamente novos no campo de controle de poluição de ar. Os COV podem ser removidos forçando a adsorção em uma solução aquosa ou meio úmido inoculado com microorganismos que consomem os compostos orgânicos dissolvidos e adsorvidos. Os sistemas de controle geralmente consistem num leito recheado e irrigado, o biofiltro, que hospeda os microorganismos. Um tanque condicionador da umidade é colocado a montante do sistema biológico para aumentar a umidade relativa do gás para mais de 95 %. As temperaturas das correntes de gás são mantidas a menos de 41 °C para evitar danos aos organismos e prevenir perda excessiva de umidade do meio.

Os sistemas de oxidação biológica são usados para correntes com concentrações de COV baixas, geralmente inferiores a 500 ppmv na entrada e algumas vezes menores que 100 ppmv. A eficiência geral de remoção pode atingir valores acima de 95 %.

Em casos onde os compostos a serem tratados são tóxicos aos organismos é necessário um sistema alternativo de controle de COV, porém os sistemas biológicos são usados para uma grande variedade de compostos orgânicos com bons resultados.

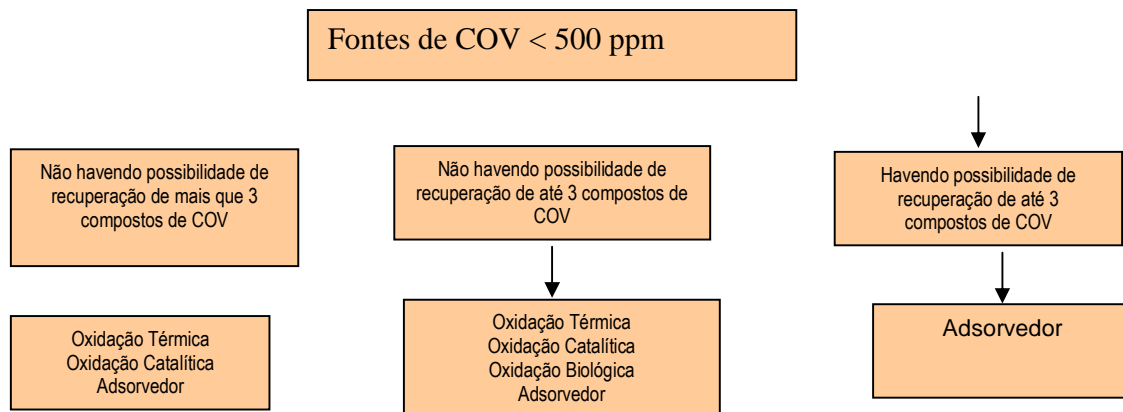
### **ix - Aplicabilidade Geral dos sistemas de controle de COV**

A figura 4 abaixo resume a aplicabilidade geral dos sistemas de controle de COV. Estas tabelas se aplicam às correntes de gás tendo a concentração total de COV menor que 25% do LEL, ou menor que 1%. As concentrações acima deste valor deverão ser consideradas unidades de tratamento como tochas e não serão discutidas aqui.

Se dividirmos a aplicabilidade dos sistemas em dois grupos separados de alta e baixa concentração de COV, o que geralmente é aceito um padrão de 500 ppmv, ou seja, menor que

este limite a concentração é considerada baixa. Os grupos de baixa concentração são divididos em três categorias principais dependendo do número de diferentes compostos de COV na corrente de gás e do valor de recuperação destes compostos.

Figura 4 - Quadro da aplicabilidade geral dos sistemas de controle de COV para fontes de baixa concentração (adaptação do CONCAWE, 1999)



Se existir um grande número de compostos de COV separados, geralmente não é factível economicamente recuperar e reusar os compostos orgânicos captados. Neste caso, oxidação térmica ou catalítica é aplicada para oxidar COV. Adsorventes também são usados como sistemas independentes de controle ou como pré-concentrador para sistemas oxidativos.

Se existir um pequeno número de COV (menor ou igual a 3), é geralmente possível o uso de ambos adsorventes ou sistemas de oxidação biológicos. No entanto é necessário confirmar que os compostos podem ser dessorvidos por tipos adsorventes regenerativos e que os compostos orgânicos específicos não são tóxicos aos microrganismos nos sistemas de biooxidação. Ambos oxidantes térmicos e catalíticos podem também ser usados por estes tipos de correntes gasosas.

Se for necessário recuperar e reusar, um sistema adsorvente é geralmente usado como técnica de controle. Devido às baixas concentrações de COV, os custos da recuperação dos compostos orgânicos podem ser muito altos.

A aplicabilidade de sistemas de controle de COV para sistemas com altas concentrações também depende, em parte, do número de compostos separados de COV presentes na corrente gasosa e dos incentivos econômicos para a recuperação e o reuso. Oxidantes térmicos podem ser usados

em todos os casos nos quais não são desejados ou não é economicamente factível a recuperação ou reuso do gás. Os oxidantes catalíticos podem ser usados nas mesmas situações se não houver componentes na corrente de gás que possam envenenar, mascarar ou inertizar o catalisador. Os adsorvedores também podem ser usados para este serviço sempre que existem meios ambientalmente aceitáveis para dos orgânicos adsorvidos.

Se for desejado reuso ou recuperação, tanto os sistemas de condensação, quanto a adsorção e refrigeração podem ser usados. Geralmente estes sistemas podem ser limitados á corrente de gás contendo no máximo três compostos orgânicos devido aos custos associados com a separação do material recuperado em componentes individuais. Todavia, se o processo pode reusar uma corrente multi-componente, ambos os sistemas adsorvedores e condensadores ou refrigeradores podem ser usados sem o custo de recuperação e purificação e reproprocessamento do material.

Existe um número grande de sistemas comerciais de controle de COV que recaem fora de padrão geral de aplicabilidade apresentado. De qualquer maneira a figura 4 provê uma indicação muito geral dos usos e limitações dos cinco tipos de sistemas de controle de COV.

## **x- Estratégias e Táticas para controle da poluição**

### **i- Controle de COV**

#### **a- Fontes pontuais de emissão de COV em refinarias de petróleo**

Dentre as unidades de processo alguns dispositivos de controle e de operação são responsáveis por mais de 60 % das emissões nas áreas industriais, demandando estrito planejamento da operação preventiva para minimizar contaminações nas áreas industriais. Entre estes estão as válvulas, flanges soldados ou não, juntas não permanentes, selos de bombas e compressores, dispositivos de alívio de pressão, drenos de processo, linhas ou válvulas abertas, sistema de selo de respiros de tanques, canaletas cobertas ou não cobertas, linhas e vasos de processo, portas de acesso a selos.

#### **b - Fontes de superfície de Emissão de COV em refinarias de petróleo**

Quando os vapores são difusos ou de fontes não diretamente detectáveis pode se tratar de emissões de superfície tipo solos contaminados, vasos abertos, valas e de fontes móveis. No caso



de fontes de superfície os separadores de água e óleo das Estações de Tratamento de Resíduos Industriais, EDTI, são sem dúvida uma grande contribuição para emissões de COV.

### **b.1 - Estação de Tratamento de Resíduos Industriais – EDTI**

As refinarias de petróleo geralmente empregam sistemas separadores de águas oleosas e contaminadas para segregar as águas de processo, de chuva, dreno de fundo de tanques de armazenamento de emulsões, drenagens em geral, água de refrigeração contaminada e efluentes sanitários. Tal separação se faz necessária na medida em que nem todos os fluxos passam pelas mesmas etapas de tratamento, e para evitar contaminações desnecessárias de grandes volumes de efluentes, além da economia e maior efetividade na racionalização do tratamento dos resíduos (AIChE, 1993).

Em linhas gerais os tratamentos podem ser classificados em primários, secundários e terciários, ou até mesmo quaternários ou polimentos finais. Dependendo da refinaria pode-se dizer grosseiramente que o tratamento primário consiste basicamente no uso de separadores gravitacionais. O tratamento secundário pode englobar processos como estabilização e equalização de carga, coagulação química seguida de decantação, filtração ou flotação, entre outros. O tratamento terciário pode ser de natureza físico-química ou biológica. Exemplos deste estágio podem ser os tratamentos por lodos ativados, filtros biológicos, torres de oxidação, etc...O polimento final poderá ser chamado de quaternário ou adsorção em carvão ativo e finalmente osmose inversa. Segue figura ilustrativa de EDTI de refinaria genérica.



Figura 5 - Esquema Genérico de Unidade de Tratamento de Efluentes e Despejos Industriais - ETDI

## **xi - Métodos de Tratamento de Efluentes em Refinarias de Petróleo**

### **i - Separadores Gravitacionais**

Separação gravitacional é um passo fundamental no processo de tratamento dos efluentes hídricos de refinarias de petróleo, e consiste no tratamento primário característico. Para os efluentes de processo e para o sistema de esgoto das águas oleosas, separadores de óleo projetados de acordo com os critérios de API são habitualmente utilizados. Estes tanques conhecidos como separadores “API”. Neste tipo de equipamento, o óleo se acumula na superfície e os sólidos pesados precipitam, segundo sua densidade, no fundo, sendo que a remoção do óleo sobrenadante e da borra de fundo precisa ser feita periodicamente para o bom funcionamento do sistema.

As águas de chuva e as águas de resfriamento servidas ou oleosas são enviadas a separadores deste tipo quando contaminadas por óleo. Entretanto para os dois casos, os separadores têm menores custos de projeto do que aqueles usados para o tratamento das águas oleosas, pois têm menor tempo de residência, na medida em que estas águas são quase que totalmente livres de óleo. Para estas correntes, os separadores são usados mais como uma medida de proteção, para eventuais casos de vazamentos acidentais ou situações de emergência, tais como em caso falha nos tanques ou incêndios.

A separação por gravidade pode atender todo o tratamento necessário nas refinarias de baixa complexidade, ou mais simples. Por outro lado, nas refinarias que possuem unidades mais complexas, tratamentos adicionais podem ser necessários. Esses tratamentos consistem naqueles denominados tratamentos de “fim de linha”, que são definidos como todos os tratamentos realizados nos separadores API, ou outro tipo de unidade de separação água e óleo. Essas técnicas têm como função promover a redução dos contaminantes separáveis fisicamente dos efluentes.

### 2.3 Panorama da legislação no controle da poluição ambiental

Na medida em que enfrentamos os efeitos da poluição ambiental na sociedade, na fauna e flora, observamos também um crescente rigor e aumento da amplitude do controle de compostos orgânicos, tóxicos e odoríferos. O estreitamento da tolerância e alargamento da exigência dos regulamentos por entidades governamentais municipais, estaduais e internacionais levou os setores comerciais e industriais e a academia a desenvolver e aplicar tecnologias viáveis para o tratamento de emissões gasosas.

Os limites de emissão são estabelecidos por agências ambientais tendo em conta o potencial de risco à saúde da população, como o câncer, danos ao fígado, rins e sistema nervoso central, além da irritação das vias aéreas superiores, olhos, dores de cabeça, tonturas, náuseas e exacerbação de sintomas da asma. Também é considerada a degradação ambiental levando à precursores de “*smog*”, efeito estufa, depleção da camada de ozônio, ocorrências de chuvas ácidas e suas conseqüências.

Embora a legislação ambiental difira de país para país, existe a necessidade das nações estabelecerem uma direção comum no controle da poluição ambiental uma vez que as conseqüências tanto do dano como da remediação serão coletivas de qualquer modo, e não necessariamente ligará o nexa causal imediato com o local a ser impactado pelo desequilíbrio causado globalmente.

A medida que a tecnologia, a sociedade e a indústria se desenvolvem globalmente, a eliminação total dos compostos químicos tóxicos ou perigosos parece se afastar da possibilidade. A legislação cada vez mais rígida leva a que os setores envolvidos na poluição atmosférica pensem na redução, reuso, redirecionamento de rotas de produção e não geração dos poluentes químicos muito além “fim-de-linha”. Nesta condução de soluções é necessária a concentração de esforços em tecnologias de não geração antes de tecnologias de tratamento e remediação, não perdendo de vista o crescimento econômico sustentável bem como a minimização dos impactos ambientais causados por este crescimento.

### 2.3.1 Legislação nos EUA

A partir de 1990, os EUA sendo um dos maiores poluidores do globo em emissões em geral, promulgaram o “*Federal Clean Air Act Amendment*” pela USEPA, agência de proteção ambiental americana. Longe de ser excessivamente restritivo, o ato criou vários regulamentos que levou a um controle mais rígido das emissões atmosféricas e em consequência mudou a maneira de como a sociedade lida com seus problemas de emissões de COV e outros.

O regulamento identifica cerca de 190 produtos químicos altamente tóxicos para o meio ambiente e que deveriam ser dizimados, ou seja, reduzidos a 1/10 de atual produção até o ano 2000 (Zahodiakin, 1995). Isto significaria dizer que qualquer participante do segmento industrial que emitisse mais de 10 toneladas de um poluente constante na lista dos altamente tóxicos, necessitaria instalar um “*Maximum Achievable Control Technologies*” (MACT).

O regulamento também exigia uma redução de 15 % de ozônio troposférico nas regiões mais impactadas, bem como a redução gradual dos clorofluorcarbonos (CFC), tetracloreto de carbono e hidroclorofluorcarbonetos (HCFC). Como consequência, além dos EUA, os países altamente industrializados e desenvolvidos como os da UE e Japão, foram levados a instalar uma rede de monitoração ambiental “*on-line*” em suas unidades fabris para o fornecimento de informação contínua e em tempo real, ou por relatórios ambientais da geração e abatimento dos poluentes característicos deste setor de atividade.

Devido ao fato da intensa industrialização e economia fortemente centrada em setores de atividade muito impactantes como a química, petroquímica além da nuclear, os EUA foram pioneiros na implementação de medidas restritivas às emissões atmosféricas, apesar de não terem aderido a outros protocolos globais posteriores. Tais medidas criadas pelo USEPA serviram de mote para o desenvolvimento de legislações ambientais de muitos países, inclusive o Brasil e também os da UE.

### 2.3.2 Legislação Européia

São referências na EU, além da legislação do USEPA, o protocolo de Quioto, o Plano de Ação de Buenos Aires, a Convenção da Poluição do Ar Transfronteira de Longa Distância, e a Convenção das Alterações Climáticas, atestando a relevância da questão daqueles programas em questões ambientais e a redução do seu impacto. Desta forma programas e legislações têm sido desenvolvidos para a limitação das emissões impactantes diretas na qualidade do ar, essencial para a sobrevivência das sociedades e ecossistemas. Alguns destes programas os quais fazem parte integrante da estratégia da EU consubstanciada no “*Clean Air for Europe*” ou CAFE (GONÇALVES, 2004).

### 2.3.3 Legislação Ambiental Brasileira

#### **i - Histórico**

Desde os tempos coloniais, a legislação brasileira preocupava-se com a proteção da natureza, especialmente recursos naturais, florestais e pesqueiros. Contudo, era sempre uma preocupação setorial voltada para os interesses econômicos imediatos, tendo em vista nos primeiros tempos, a exploração da madeira e de seus subprodutos representava a base colonial e se constituíam em Monopólio da Coroa.

Ainda depois da Independência, este espírito continuou presente, protegendo-se sempre setores do meio ambiente tendo em vista prolongar sua exploração. Neste século, a partir da década de 30, quando o país sofreu profundas modificações políticas, o velho Código Florestal, o Código de Águas (ambos de 1934), assim como o Código de Caça e o de Mineração, tinham seu foco voltado para a proteção de determinados recursos ambientais de importância econômica. O Código de Águas, por exemplo, muito mais que a proteção a este recurso natural, privilegiava, a sua exploração para geração de energia elétrica.

Foi no ciclo de governos inaugurados pela auto denominada Revolução de 1964, que apareceram as primeiras preocupações referentes a utilização dos recursos naturais de forma racional. Pela

compreensão que se atingiu de que tais recursos só se transformariam em riquezas se explorados de forma racional e de que se deveria dar múltiplos usos a esses recursos não impedisse sua exploração para outros fins, nem viesse em detrimento da saúde da população e de sua qualidade de vida. Desse período datam, dentre outras, a Lei nº 4.504, de 30.12.1964 (Estatuto da Terra), o novo Código Florestal (Lei nº 4.771, de 15.09.1965), a Lei de Proteção à Fauna (Lei nº 5.197, de 03.01.1967), Decreto-lei nº 221 (Código de Pesca), Decreto-lei nº 227 (Código de Mineração), Decreto-lei nº 289, (todos de 28.02.1967), que criam o Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, com incumbência expressa de “cumprir e fazer cumprir” tanto o Código Florestal, (como a Lei de Proteção à Fauna). Também foram instituídas reservas indígenas, criados Parques Nacionais e Reservas Biológicas.

Em linhas gerais, a lei que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente foi concebida em 1981 - Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981 - e assegurada, sete anos mais tarde, pela Constituição de 1988 - Art. 225. Trata-se de uma legislação complexa e sua aplicação depende de ajustes que garantam a interpretação correta de seus instrumentos e a sua operacionalização eficiente e eficaz.

A década de 1990 foi marcada pela renovação dos instrumentos de intervenção sobre o meio ambiente, sempre em processo de discussão, debate e participação dos diversos segmentos envolvidos. Foi assim com a formulação da Lei das Águas (lei 9.433, de 1997), que reestrutura a gestão dos recursos hídricos no país, estabelecendo como fundamentos o uso múltiplo das águas; o reconhecimento desse recurso como bem finito e vulnerável, dotado de valor econômico; a bacia hidrográfica como unidade de planejamento; e a gestão descentralizada e participativa, com a instituição dos comitês de bacias. Com base nessa legislação, foi criada, em 2000, a Agência Nacional de Águas, semelhante às existentes para o petróleo, a energia elétrica e as telecomunicações.

Em 1998, a nova Lei de Crimes Ambientais (lei 9.605) fez do Brasil um dos poucos países do mundo a dar caráter criminal ao dano ambiental, estendendo as sanções penais às pessoas jurídicas. Contudo essa legislação vem, ao mesmo tempo, sofrendo críticas quanto à sua efetiva aplicabilidade e ao fato de misturar no mesmo diploma legal crimes e infrações administrativas.

No campo dos resíduos industriais, vale mencionar a regulamentação da lei 9.974, de 06 de junho de 2000, que trata da devolução, recolhimento e destinação final de embalagens vazias e restos de produtos agrotóxicos. Merecem registro também as duas resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama), ambas de 1999, que tratam do recolhimento e destinação final de pilhas e baterias e de pneus usados. Mas são medidas que ainda estão em fase de implementação e encontram grandes dificuldades práticas.

Com o advento da Lei 9.985, de 18/07/2000, que instituiu o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza, a compensação ambiental passou a ser obrigatória para empreendimentos causadores de significativo impacto ambiental, obrigando o empreendedor a apoiar a implantação e manutenção de unidade de conservação do Grupo de Proteção Integral (Art. 36). Recentemente, em 22 de agosto de 2002, o Decreto no 4.340 veio regulamentar vários artigos da Lei 9.985, entre eles o artigo específico sobre compensação ambiental. Este Decreto determina em seu Capítulo VIII os principais fundamentos da compensação ambiental.

A ação do Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável (CEBDS) tem sido de estimular e apoiar o aprimoramento da regulamentação dos instrumentos legais, especialmente a otimização do licenciamento ambiental; a definição de critérios claros e homogêneos para a compensação ambiental o estabelecimento de padrões ambientais; a criação de incentivos; a implantação do Sistema Nacional de Informações do Meio Ambiente; e das penalidades disciplinares ou compensatórias a infrações ambientais.

Como porta-voz das empresas afinadas com os preceitos do desenvolvimento sustentável, o CEBDS considera que a estrutura da legislação ambiental, do conceito à aplicação, deve ter como norte os princípios da transparência, da agilidade, da fundamentação técnica. É importante que a nossa legislação reflita a visão holística de que a conservação ambiental precisa sempre estar associada aos empreendimentos econômicos responsáveis e à consequente melhoria de condições de vida para a sociedade brasileira.



Marco decisivo que repercutiu de forma notável sobre a legislação ambiental brasileira foi a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente realizada em Estocolmo em 1972. A participação brasileira foi muito importante para os seus rumos, influenciando fortemente nas recomendações da Declaração de Estocolmo sobre o Meio Ambiente. Sob o ponto de vista da mídia nacional e internacional, esta participação foi bastante mal compreendida, gerando-se conceito distorcido de que o Brasil preconizava o desenvolvimento econômico a qualquer custo, mesmo devendo pagar o preço da poluição em alto grau.

Na verdade, o que a posição oficial brasileira defendia era que o principal sujeito da proteção ambiental deveria ser o Homem, sendo tão danosa para ele a chamada "poluição da pobreza" ou falta de saneamento básico e de cuidados com a saúde pública - alimentação e higiene como a "poluição da riqueza", a industrial. Esse mal entendido, entretanto, acabou por ser benéfico. A necessidade de dar uma prova pública de que o Governo Brasileiro tinha também preocupações com a poluição e com o uso racional dos recursos ambientais resultou na criação da Secretaria Especial do Meio Ambiente. Foi ela criada pelo Decreto nº 73.030, de 30 de outubro de 1973, como "órgão autônomo da Administração Direta" no âmbito do Ministério do Interior "orientada para a conservação do meio ambiente e uso racional dos recursos naturais".

As competências outorgadas à SEMA lhe deram condições de encarar o meio ambiente de uma forma integrada, cuidando das transformações ambientais adversas por vários instrumentos, inclusive influenciando nas normas de financiamentos e na concessão de incentivos fiscais. Essas competências representaram uma verdadeira guinada na forma que a União vinha encarando a utilização dos recursos naturais e o controle da poluição ambiental.

A primeira delas já é emblemática dessa nova visão: "acompanhar as transformações do ambiente através de técnicas de aferição direta e sensoriamento remoto, identificando as ocorrências adversas e atuando no sentido de sua correção". As demais também representam notável progresso, basta ver que entre suas competências estava a de "promover a elaboração e o estabelecimento de normas e padrões relativos à preservação do meio ambiente, especialmente dos recursos hídricos, que assegurem o bem-estar das populações e o seu desenvolvimento econômico".

Pela primeira vez é acentuada a íntima ligação existente entre a necessidade da conservação ambiental com o desenvolvimento econômico e o bem-estar das populações. Então é outorgado a um determinado órgão ambiental a missão de "atuar junto aos agentes financeiros para concessão de financiamento a entidades públicas e privadas com vistas a recuperação dos recursos naturais afetados por processos predatórios ou poluidores" e de "assessorar órgãos e entidades incumbidas da conservação do meio ambiente, tendo em vista o uso racional dos recursos ambientais". Também a necessidade de se promover a educação ambiental em escala nacional assim como a formação e o treinamento de técnicos e especialistas em assuntos relativos a preservação ambiental não foram esquecidos.

Oriunda de uma mensagem do Poder Executivo, elaborada pela SEMA e amplamente discutida no Congresso Nacional, foi, em 31 de outubro de 1981, sancionada a Lei nº 6.938, que estabeleceu a Política Nacional do Meio Ambiente, consolidando e ampliando as conquistas já obtidas em nível estadual e federal.

A principal qualidade desta legislação foi o reconhecimento que em um país com as dimensões continentais, não seria possível sua aplicação se não houvesse uma descentralização de ações. Foram acionados os Estados e Municípios como executores de medidas e providências que devem estar solidamente embasadas no postulado que o meio ambiente representa "um patrimônio a ser necessariamente assegurado e protegido, tendo em vista o uso coletivo".

A Constituição promulgada em 1988, ao contrário das anteriores, em todo o seu texto demonstra séria preocupação ambientalista e, na prática, acolheu sob seu manto toda a moderna legislação ambiental editada a partir de 1975, vigente quando de sua promulgação.

Essa preocupação é muito bem sintetizada em seu artigo 225: "Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações". Dessa forma, a Constituição recebeu e avaliou toda a legislação ambiental no país, inclusive, e principalmente a necessidade da intervenção da coletividade, ou seja, participação da sociedade civil, nela compreendida o empresariado na co-gestão da Política

Nacional do Meio Ambiente. Foi acolhida praticamente toda a legislação vigente, mesmo a de âmbito estadual, uma vez que, ainda seguindo o espírito da Lei de Política Nacional do Meio Ambiente, determinou que essa legislação passasse a ser concorrente com a federal (CF, art. 24, VI).

Os objetivos da Política Nacional do Meio Ambiente são bem mais ambiciosos que a simples proteção de recursos naturais para fins econômicos imediatos, visam a utilização racional do meio ambiente como um todo, consoante determina o artigo 2º da Lei:

A legislação mais recente, como a Lei dos Recursos Hídricos, mostra que estes princípios vêm sendo bem assimilados, tendo como objetivo o desenvolvimento sustentável, para a consecução do qual é indispensável a consciência de ser imprescindível a parceria do governo dos usuários dos recursos ambientais para sua utilização racional e conservação.

## **ii - Padrões Nacionais e Emissão de Poluentes atmosféricos Perigosos**

No título III do CAAA de 1990, foi requerido que a EPA desenvolvesse padrões nacionais de emissão para 189 poluentes atmosféricos perigosos (*National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants – NESHAP*), inclusive o benzeno e aproximadamente vinte outras substâncias químicas tipicamente emitidas em refinarias de petróleo. A EPA desenvolveu padrões para a tecnologia de máximo controle possível, para todas as fontes novas e já existentes.

## 2.4 Tratamento de Efluentes de Refinarias

### 2.4.1 Cobertura do API

A cobertura das superfícies oleosas do separados de água e óleo, SAO, em refinarias de petróleo expostas à radiação, temperatura, ventos e correntes líquidas de convecção é de primordial necessidade para conter e tratar emissões nas áreas industriais e de prevenir impactos ambientais e ocupacionais, bem como minorar o impacto às comunidades circunvizinhas das áreas industriais.

Uma vez confinada a atmosfera e minimizada a geração dos vapores de hidrocarbonetos a emissão de COV e odores é praticamente zerada. Por outro lado, o tratamento dos gases é indispensável, principalmente para a garantia da segurança local e ocupacional, uma vez que pode ser gerada atmosfera explosiva devido à concentração de COV, a qual poderá atingir, dependendo de cada caso, níveis de 100 a 500 partes por milhão de partes de ar, ou ppmv. Durante operações de drenagem de fundo de tanques de armazenamento de petróleo e seus derivados poderão ocorrer picos de até 1000 ou 2000 ppmv de COV.

### 2.4.2 Biofiltração

A biofiltração é uma técnica de tratamento biológico para o controle da poluição do ar, que tem sido utilizada, com bons resultados, no controle de odores desagradáveis e no tratamento de emissões de compostos orgânicos voláteis.

#### **i- Características**

Comparada com outras técnicas de tratamento biológico, a biofiltração aparenta ser a mais simples, eficiente e econômica, graças a menores custos de operação e de capital. A técnica permite de atingir eficiências de remoção maiores de 90% para uma grande variedade de poluentes comuns.

A análise econômica demonstra que a biofiltração é sem dúvida o sistema mais barato, especialmente por não gerar efluentes ou passivos ambientais e não transferir o contaminante para outros suportes. A técnica é capaz de tratar grandes volumes de ar contaminado com COV e odores, caso estes sejam compostos biodegradáveis, solúveis ou parcialmente solúveis, em baixas concentrações ou menores 1.000 ppmv (CONVERTI, 2005).

## ii- Descrição da técnica

A biofiltração é técnica de remoção biológica de poluentes atuada por microrganismos aeróbicos imobilizados sobre um meio sólido poroso, conforme mostrado no esquema da figura 6 abaixo.

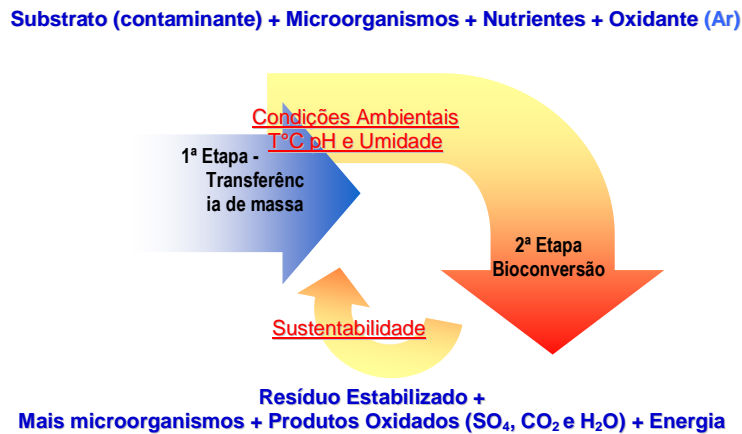


Figura 6 - Esquema Gráfico da reação da Biooxidação

Num biofiltro o ar contaminado passa por um material de enchimento biologicamente ativo onde os poluentes orgânicos ou inorgânicos são degradados por micróbios (fungos e bactérias) e transformados em produtos inócuos, estáveis, como água, dióxido de carbono, sais minerais e biomassa, além da liberação de energia da biooxidação, tornando o processo auto-sustentável também energeticamente, conforme mostrado no esquema da figura 7 abaixo.

Os poluentes são empregados como únicas fontes de carbono e energia, sendo a biofiltração limitada aos gases pouco tóxicos para a biota, biodegradáveis, parcialmente insolúveis e solúveis em água.

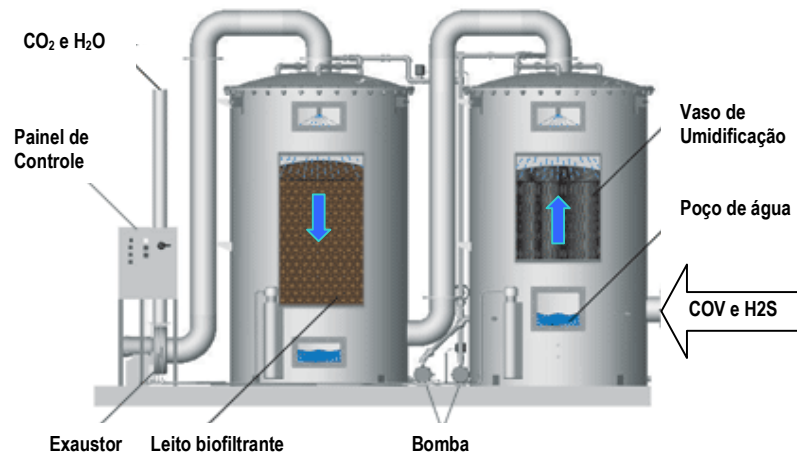


Figura 7 – Sistema de Biofiltração tipo Biopercolador em Fluxo Descendente

(Adaptado da Proeco Corporation Ltd)

### iii- Histórico

Inicialmente a biofiltração foi utilizada no tratamento de gases odorantes procedentes de plantas de tratamento de esgotos. Os primeiros trabalhos sobre aplicações, que apareceram no final dos anos 50 e começo dos 60, foram instalações de leitos no solo Alemanha e nos Estados Unidos (*biofloor*) (LESON, 1991). Seguiram aplicações em grande escala, na Alemanha e na Holanda, para o controle dos odores derivados de plantas de tratamento de esgotos e lodos, plantas de compostagem, de incineradores e outros (KAMPBELL, 1987). Jäger e Jager, que compararam diversos métodos de tratamento de efluentes gasosos da planta de compostagem de Heidelberg, foram os primeiros a demonstrar a conveniência econômica da biofiltração (JAGER, 1978). O mérito de desenvolver o processo e a tecnologia tem que ser repartido, em vez, entre a equipe de Thistlethwayte. O estudo aplicou filtros percoladores, com saibro ou bolinhas de vidro e inoculados com lodos ativados, na depuração de ar contaminado por compostos orgânicos reduzidos de enxofre (THISTLETHWAYTE, 1973) e Hartmann, demonstrou a importância da umidade adequada do filtro e de uma boa distribuição do gás (HARTMANN, 1977). Em 1991 os biofiltros e leitos de terra usados para o controle de odores desagradáveis eram apenas 50 nos EUA, 500 na Alemanha e na Holanda e poucas unidades no resto da Europa (LESON, 1991). No Japão as instalações passaram de 40 nos anos 80 a 90 na década seguinte (CERNURCHI, 1977).

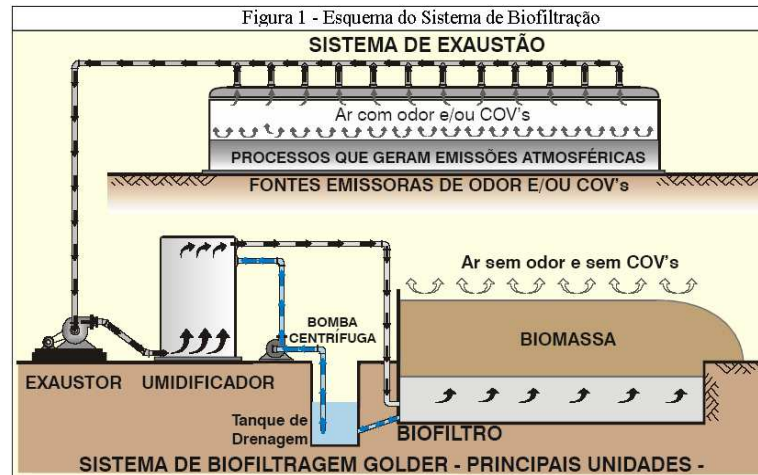
Embora a biofiltração tenha sido desenvolvida principalmente para o controle de odores, desde o começo dos anos 80 ela vem sendo utilizada com sucesso para depurar emissões ou ambos em processo simultâneo. Além disso, o número de aplicações tem aumentado muito nos últimos anos em consequência de conhecimento mais profundo de processos de biodegradação, do isolamento, da seleção e da construção de microorganismos (principalmente bactérias) capazes de utilizar compostos antropogênicos e xenobióticos. Ainda, o aumento da técnica foi incentivado devido ao melhor controle das condições de operação, do desenvolvimento das técnicas de construção do biofiltro, da crescente atenção à qualidade do meio ambiente e finalmente dos padrões sempre mais rigorosos das emissões.

Em particular, o uso de materiais específicos com propriedades ótimas para a preparação do leito tem permitido de prevenir fenômenos de envelhecimento do filtro, de diminuir as perdas de carga e de aumentar a estabilidade operacional em longo prazo, além da atividade microbiana. Por outro lado, a contínua adaptação dos microorganismos as novas fontes de carbono tem aumentado muito a gama de espécies capazes de utilizar xenobióticos. Além das baixas exigências energéticas ligadas às condições moderadas de temperatura e pressão, da fácil manutenção, do controle descomplicado e dos baixos custos, os filtros biológicos têm a vantagem, em comparação com outras tecnologias, de não transferir o agente poluente de um meio ambiente para outro.

#### **iv- Sistemas biológicos para tratamento de gases**

Os biorreatores utilizados para o tratamento de gases poluídos podem ser subdivididos entre aqueles em que as células são livremente suspensas na fase líquida, biolavadores e aqueles em que as células são imobilizadas dentro de um material inerte, ou filtros biológicos de percolação ou biopercolador e biofiltros. Ao contrário destes os biolavadores (figura 8) onde a fase líquida move-se continuamente, nos biofitros esta fase líquida é estacionária (figura 7).

Figura 8 . Esquema de um biofiltro aberto a único estágio tipo biolavador



Fonte: Golder Associates

Um bioscrubber consta de uma coluna de absorção (*scrubber*), onde os poluentes solúveis em água acabam por serem absorvidos e em parte oxidados, e de um reator aerado (unidade de regeneração) onde se completa a oxidação. A suspensão, uma vez regenerada, vem continuamente recirculada em cima da coluna para melhorar a eficiência do processo. Nos filtros biológicos a percolação e nos biofiltros, a absorção do poluente e a biodegradação realizam-se na mesma unidade, o que é a base da capacidade desses sistemas. O ar poluído passa por um leito biologicamente ativo onde os microrganismos ficam imobilizados em forma de biofilme. Em seguida, graças à difusão do gás através do filtro, os poluentes vêm sendo transferidos no biofilme e degradados.

A otimização do processo prevê que o afluente seja submetido a uma série de pré-tratamentos: a) remoção de partículas com vista à prevenção de obstruções; b) equalização da carga no caso a concentração seja muito variável; c) controle da temperatura; e d) umidificação. Nos filtros biológicos a percolação o leito é constituído por materiais inertes (vidro, cerâmica, matéria plástica, etc.), em quanto a fase líquida, contendo os nutrientes inorgânicos, percola em direção oposta à do fluxo de ar e vem a ser continuamente recirculada no biorreator.



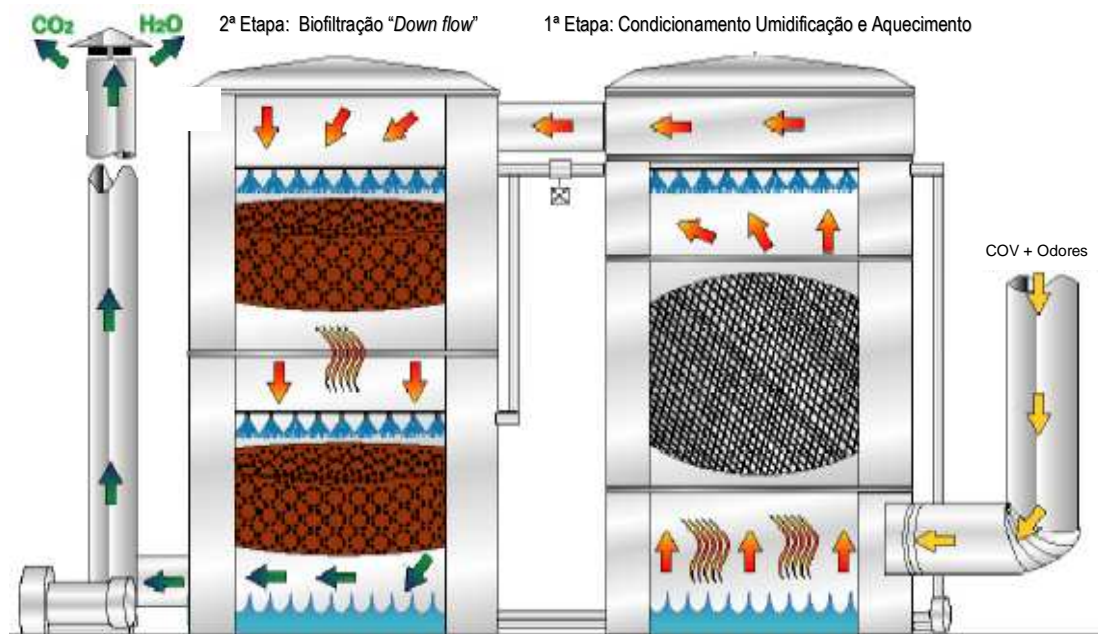
Os bioscrubbers e os filtros biológicos a percolação usam-se principalmente no caso de gases poluídos por compostos solúveis em água, em quanto os biofiltros, por terem uma grande área superficial disponível à transferência de massa e uma alta seletividade de reação. Estes são mais aptos ao tratamento de grandes volumes de ar poluído por compostos pouco solúveis, diluídos (<1000 ppmv) e facilmente biodegradáveis.

Em comparação com outros sistemas biológicos, podem-se utilizar os biofiltros numa ampla variedade de aplicações porque se caracterizam por uma estrutura particularmente simples, uma grande facilidade e estabilidade de funcionamento, custos operativos e de investimento baixos e uma menor sensibilidade às flutuações da composição do gás (WEBER, 1992). Do outro lado, a dificuldade em controlar os parâmetros operativos (pH, temperatura e disponibilidade de nutrientes) impede o uso dos biofiltros para degradar compostos halogenados (por causa da produção de metabolitos ácidos) e tratar ar fortemente contaminado por compostos orgânicos voláteis, a menos de aplicar tempos de residência muito longos ou de utilizar volumes de filtração exagerados. Filtros biológicos a percolação e biofiltros usam-se regularmente nas plantas de compostagem, nas plantas de tratamento de esgotos e na agricultura, em quanto se preferem biofiltros em aplicações industriais.

#### **a - Tipos diferentes de biofiltros**

Entre os diversos tipos de biofiltros descritos na literatura para diferentes aplicações (SWANSON, 1997), a versão aberta, que geralmente consta de leitos de composto ou terra porosa de 1 m de profundidade, é principalmente usada no tratamento de odores e de compostos orgânicos voláteis. Por causa do contato direto com o ambiente externo, as suas prestações são influenciadas pelas condições meteorológicas (chuva, variações de temperatura, congelamento, etc.).

Figura 9 - Esquema Gráfico de Biofiltração com 2 dois leitos



Fonte: Aerox

## b - Parâmetros de processo

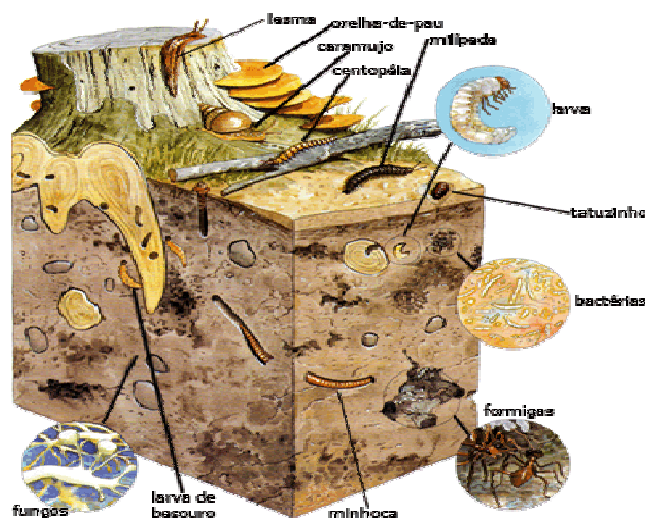
A biofiltração é um processo complexo que inclui transferência de massa e reação e é influenciado pela fluidodinâmica do fluxo gasoso que atravessa o reator. Sendo necessário um ambiente o mais próximo possível às condições ótimas para os microrganismos, certo número de parâmetros, entre os quais a estrutura do material filtrante, a umidade, a temperatura e o pH deveriam ser controlados para garantir boas remoções.

### b.1 - O material filtrante

A escolha do material filtrante é fundamental para manter a eficiência do biofiltro e é influenciada pelas necessidades de: a) minimizar o volume de reação, b) otimizar a eficiência de remoção e c) minimizar o consumo de energia e os custos de manutenção. Em particular, o material tem que ser capaz de garantir estabilidade do leito e condições de vida ótimas para os microrganismos e constituir, ao mesmo tempo, uma reserva de nutrientes e umidade e um suporte mecânico. A imobilização da microflora em forma de flocos no material que compõe o leito do

biofiltro tem a vantagem de impedir a sua saída do reator, como muitas vezes acontece nos sistemas a biomassa suspensa. Os materiais mais usados são os que oferecem uma grande área superficial específica (300 a 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), uma eficaz retenção de água e nutrientes e uma particular capacidade de imobilização celular, entre os quais vale a pena lembrar composto, turfa, terra, ramos de erice, terras humosas e outros. Um exemplo da biota existente em solos e matérias de compostagem de restos de varreduras de jardins está na figura 10.

Figura 10 - Esquema Gráfico de Fonte Natural de Meio Orgânico



Fonte: J.R FARIA FERTILIZANTES

Com vista à prevenção do aumento de perdas de carga, do envelhecimento do leito, do seu quebramento e da formação de zonas não homogêneas, estes materiais são geralmente misturados com materiais inertes, como esferas de poliestireno, partículas de lava, bolinhas de vidro, argila porosa e materiais cerâmicos. Esta combinação, melhorando a uniformidade da distribuição do fluxo gasoso, diminui as perdas de carga até 100-150 mm de coluna de água (ALFANI, 1990) e contribui a reduzir a energia necessária para empurrar o gás através do filtro. Comparado com a terra, o composto tem a vantagem de garantir menores resistências ao fluxo gasoso e perdas de carga, que não deveriam em geral superar 250 mm de coluna de água (LESON, 1997). A turfa, que é o material com a maior capacidade de retenção de água, constitui o substrato ótimo para os microrganismos, mas, por causa da tendência a aumentar as perdas de carga, deve ser misturada com outros materiais.

## b.2 - A umidade

O bom funcionamento de um biofiltro depende do conteúdo ótimo de umidade do leito. De fato, o teor de umidade é sem dúvida o parâmetro mais crítico, por ser essencial à sobrevivência e à atividade da microflora (que absorve e degrada as substâncias só em fase aquosa) e por contribuir à capacidade tamponante do filtro. O valor ótimo de umidade num biofiltro varia entre 40 e 65% em peso, dependendo do tipo de material (EITNER, 1997).

(A carência de umidade pode provocar a) rachaduras no leito, principalmente em proximidade da zona de entrada do gás, onde é maior a concentração dos poluentes, b) diminuição da atividade microbiana, c) formação de canais preferenciais que provocam redução do tempo de residência, d) contração do leito e conseqüentes obstruções e) aumento dos gastos energéticos.

Ao contrário, um excesso de umidade pode provocar a oclusão dos poros, reduzindo também assim o tempo de residência e a eficiência. Isto favoreceria a formação de zonas anaeróbias (onde se formam produtos voláteis odorosos). Poderá ainda reduzir a interface gás-água, criando problemas na transferência de oxigênio e finalmente diminuir a drenagem dos componentes do filtro, provocando a formação de um percolado ácido e concentrado que precisa ser alienado.

O consumo de água no biofiltro, que é geralmente muito limitado, depende da temperatura, do calor liberado oxidação microbiana dos poluentes, da umidade relativa do gás e, no caso de biofiltros abertos, também da entidade das precipitações atmosféricas. Por causa da evaporação, é preciso fornecer continuamente água ao sistema para garantir um grau de saturação maior de 95%, necessário a manter condições ideais para os microrganismos. Isso se pode realizar umedecendo em alternativa o fluxo gasoso em continuação, através de um sistema de aspersão de água colocado antes da unidade de filtração, ou periodicamente o mesmo material filtrante por meio de aspersores superficiais, atomizadores, etc.

### **b.3 - A acidez**

O efeito do pH sobre os sistemas biológicos é o resultado indireto da sua ação sobre a velocidade das reações enzimáticas, que diminui fortemente fora do valor ótimo. Na biofiltração, assim como na maioria dos processos aeróbios, a atividade é geralmente máxima dentro do intervalo de pH que vai de 5 até 9, com valores ótimos entre 6 e 8. Pois que nos biofiltros a fase líquida é estacionária, podem ocorrer fenômenos de acidificação do material filtrante durante a biodegradação de poluentes sulfurados, azotados e halogenados, que leva à formação de produtos ácidos como ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico. Em seguida à acumulação destes produtos, a atividade microbiana pode afrouxar ou até parar, comprometendo seriamente a eficiência do biofiltro.

Estes problemas podem ser prevenidos adicionando substâncias com poder tamponante, como cal, dolomita, calcários, marga, fosfatos e outros materiais insolúveis alcalinos, apesar de os produtos de neutralização as vezes alcançarem níveis inibitórios (OTTENGRAF, 1986). Além dos efeitos negativos acima descritos, a acidificação do biofiltro, assim como o caráter ácido do gás ou do material filtrante ou do percolado, pode corroer os canos de distribuição do ar e de colheita do percolado, o que sugere de utilizar, nestes casos, materiais resistentes à corrosão e de monitorar continuamente o pH.

### **b.4 - A temperatura**

A temperatura também influencia o crescimento microbiano através dos seus efeitos sobre a atividade enzimática e os vários processos metabólicos. Os microrganismos aeróbios normalmente presentes nos biofiltros são mesófilos, a temperatura deveria ser mantida entre 20 e 40°C, com um valor ótimo de 35°C para os mais comuns. Embora a microflora residente seja capaz de se adaptar até 50°C (BOHN, 1993) (nunca acima de 65°C), o ideal seria manter a temperatura do biofiltro sempre abaixo de 45°C. Apesar de as velocidades de reação e difusão aumentarem com a temperatura, este efeito é contrabalançado pela diminuição de solubilidade dos compostos gasosos a serem removidos e de capacidade de adsorção física do material de enchimento. Portanto, para prevenir a morte dos microrganismos é geralmente necessário

controlar a temperatura do gás afluente através do pré-resfriamento com recuperação de calor, da injeção de água, ou do umedecimento do material, oferecendo desta forma uma vantagem econômica adicional e a possibilidade de aumentar a umidade relativa do gás.

No controle da temperatura de um biofiltro nunca deveria ser esquecida a contribuição do calor soltado pela atividade microbiana aeróbica, em particular no caso de gases fortemente poluídos por compostos orgânicos voláteis. A contínua monitoração também deste parâmetro seria ideal para um bom funcionamento do biofiltro.

### **c - Princípios do processo**

#### **c.1 - Modelo físico**

Todos os modelos utilizados para descrever os fenômenos que ocorrem num biofiltro em condições de estado estacionário são baseados nos princípios da catálise heterogênea. De acordo com o modelo macro-cinético proposto por Ottengraf (OTTENGRAF, 1986), as partículas de suporte são cercadas por um biofilme em que se transferem as moléculas de poluente e de oxigênio dispersas na fase gasosa. Por causa da atividade metabólica dos microrganismos aeróbios, forma-se um gradiente de concentração responsável pela transferência contínua do poluente da fase gasosa à fase líquida. Ao mesmo tempo, os produtos da biodegradação aeróbia (CO<sub>2</sub>, água, compostos inorgânicos, etc.) difundem em direção oposta e são arrastados pelo fluxo ascendente e afinal expulsos do filtro.

A atividade metabólica é garantida pela contínua passagem de nutrientes inorgânicos (principalmente compostos azotados e fosfóricos) do suporte para o biofilme, mas, como o seu consumo pode só em parte ser contrabalançado pela mineralização das células mortas, são necessárias periódicas adições ou regenerações do suporte. Graças às pequenas dimensões das partículas e à baixa solubilidade dos poluentes orgânicos em água, a resistência à transferência de massa na fase gasosa é quase nula e então as concentrações dos poluentes à interface entre biofilme e fase gasosa se podem considerar em equilíbrio e correlacionar através da lei de Henry.

### c.2 - Cinética de biodegradação

A micro-cinética de degradação nos biofiltros tem sido apresentada por Ottengraf (OTTENGRAF, 1986). Supondo que o fluxo gasoso através do biofiltro seja do tipo “*plug flow*”, são possíveis duas diversas situações: cinéticas de ordem zero e de ordem um. Um grande número de trabalhos experimentais tem demonstrado que cinéticas de ordem zero são tipicamente observadas nos biofiltros durante a biodegradação de diversos compostos voláteis, até em concentrações muito baixas.

### c.3 - Limitação devida à reação

O processo é limitado pela reação acima de uma concentração crítica ( $C_{crit}$ ) do poluente no gás (Figura 11, caso a). Em ausência de limitações devidas à difusão, o biofilme úmido é plenamente ativo. Isto significa que o biofiltro funciona em sua máxima capacidade e que a eliminação do poluente é limitada pela reação. (Figura 12, caso a), (CONVERTI, 2002).

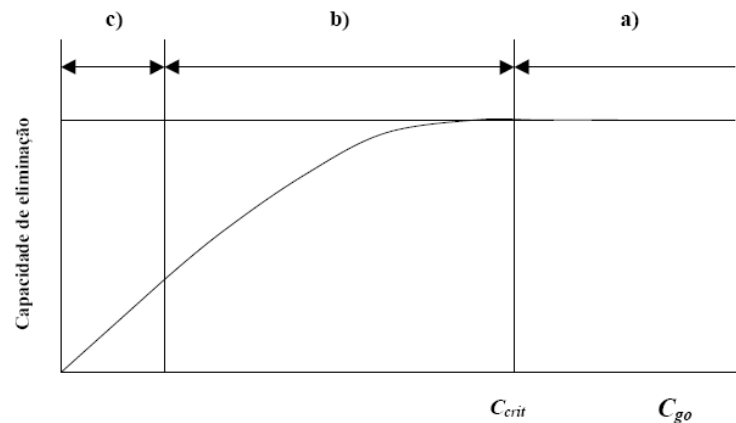


Figura 11 - Dependência da capacidade de eliminação de um biofiltro da concentração do poluente no gás afluente. a) Limitação devida à reação; b) Limitação devida a difusão; c) Conversão total

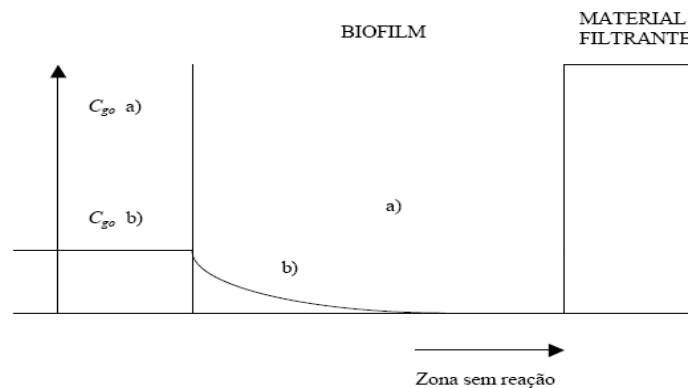
O grau de conversão ( $\eta$ ) corresponde nestas condições à razão entre a capacidade máxima de eliminação ( $K_0$ ), que coincide com a constante cinética aparente de ordem zero, e a carga por volume unitário, ou ( $U_g C_{go} / H$ ) (OTTENGRAF, 1986).

$$\eta = H K_o / U_g C_{go} = 1 - (C_{ge} / C_{go})$$

Conseqüentemente, a nível macroscópico, a concentração do poluente no biofiltro diminui linearmente com a altura do filtro e o consumo do composto resulta completo quando  $HK$  o torna-se igual a  $U_g C_{go}$ .

### c.3 - Capacidade de eliminação

Figura 12- Modelo biofísico de penetração do substrato



(Fonte: CONVERTI, 2002)

### c.4 - Limitação devida à difusão

Em baixo da concentração crítica, em vez, a difusão torna-se limitante e a velocidade de reação tenderia a superar a de difusão (Figura 12, caso b). Nesta situação, a profundidade de penetração é menor do que a espessura do estrato e o biofilme não é plenamente ativo (Figura 12, caso b).

O poluente vem sendo quase completamente consumido pelo biofilme antes de atravessá-lo inteiramente e a velocidade de conversão, que decresce ao diminuir da concentração do poluente no gás, acaba por ser controlada pela difusão. Portanto, a capacidade de eliminação é influenciada por ambas as velocidades de reação e de difusão.

A aplicabilidade deste modelo aos gases poluídos por diversos componentes é limitada pela complexidade teórica do sistema, ocorrendo a biodegradação dos vários compostos



simultaneamente. Isso significa que, em presença de misturas de poluentes, são necessários ensaios em escala piloto para planejar corretamente sistemas em escala industrial. (CONVERTI, 2002).

## **vi - Critérios de planejamento e gestão**

Os principais critérios de planejamento e gestão dos biofiltros são o grau de conversão ou eficiência de remoção, o tempo de residência, o fluxo superficial de gás, a carga de massa e a capacidade de eliminação (SWANSON, 1997).

### **a - A eficiência de remoção**

A eficiência de remoção ( $\eta$ ) que fornece informações sobre o estado de saúde do biofiltro, é definida como a razão entre a massa de poluente removida ( $m_o - m_e$ ) e a massa total no gás afluente ( $m_o$ ). A maneira mais comum de planejar e conduzir biofiltros é selecionar eficiência de remoção desejada para o mais poluente e derivar desta o resto dos critérios. As melhores eficiências obteníveis com biofiltros (95-99%) são geralmente observadas em presença de compostos aromáticos, como benzeno, tolueno, ácido benzóico, etc. (MARSH, 1992).

### **b - O tempo de residência**

O tempo de residência de um poluente no biofiltro ( $\delta$ ), definido como a razão entre o volume vazio do leito e a vazão de gás ( $Q$ ), é um critério biofiltração rio operativo essencial para obter eficiências de remoção satisfatórias, que não pode assumir valores menores de um nível crítico. Por causa da dificuldade objetiva em estimar o volume vazio, o tempo de residência refere-se geralmente ao volume total do leito e varia, de acordo com a biodegradabilidade do poluente, entre 15 e 60 s. No caso de poluentes líquidos é imprescindível considerar o coeficiente de partição entre as fases líquida e gasosa.

### **c - O fluxo superficial de gás**

O fluxo superficial de gás ( $U_g$ ), definido como o fluxo gasoso ( $Q_g$ ) sobre a área total da seção de atravessamento ( $A$ ), é um parâmetro que cresce com a vazão e diminui com o tempo de residência e, dependendo do tipo de poluente, pode variar entre 50 e 200  $\text{m}^2\text{h}^{-1}$  (SABO, 1993).

### **d - A carga de massa**

A carga de massa ( $L_v$ ), definida como o produto do fluxo gasoso ( $Q_g$ ) pela concentração do poluente no gás ( $C_{g0}$ ), referido ao volume unitário de leito ( $V$ ), não deveria superar, no caso de compostos orgânicos voláteis, um limite de 3000-5000  $\text{mg m}^{-3}$ . Pode-se aumentar a carga de massa num biofiltro ou incrementando a concentração do poluente no gás ou diminuindo o tempo de residência. Embora um aumento da concentração devesse, em geral, acelerar a biodegradação, uma concentração excessiva pode inibir a atividade microbiana e neste caso é aconselhável diminuir o tempo de residência. Além disso, para garantir eficiências de remoção elevadas, deveriam sempre ser aplicados valores entre 10 e 160  $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$ , visto que este parâmetro tende a diminuir com a carga de massa e que cargas excessivas podem obstruir o filtro e possibilitar a formação de intermédios ácidos (DEVINNY, 1995).

### **e - A capacidade de eliminação**

A capacidade de eliminação ( $EC$ ), que é definida como o produto do fluxo gasoso ( $Q_g$ ) por volume unitário ( $V$ ) pela diferença de concentração no afluente e no efluente ( $C_g - C_{ge}$ ), fornece uma medida da habilidade do biofiltro em remover os poluentes. Desta definição parece evidente que, se a eficiência de remoção desejada é próxima de 100%, a capacidade de eliminação também se torna máxima em proximidade da entrada do reator e tem que variar entre 10 e 160  $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$  ( $I$ ). Embora a capacidade de eliminação tenha tendência a aumentar com a carga de massa e a concentração de poluente no gás e a diminuir com o tempo de residência, acima de um valor limite, que não só depende da degradabilidade do composto mas também do tipo de suporte e das condições, este parâmetro permanece constante (14).

## vii - Aplicações da biofiltração

Apesar do grande número de trabalhos experimentais publicados nas últimas duas décadas sobre a biofiltração, é muito difícil fazer uma comparação dos resultados por causa: a) do então prevalente uso das línguas Alemã e Holandesa, b) da referência a diversos critérios operativos, c) da utilização de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, quase sempre presentes simultaneamente, d) dos diversos tipos de biofiltros usados, etc. Utilizam-se hoje, especialmente na Europa, biofiltros de dimensões variáveis (áreas entre 10 e 2.000 m<sup>2</sup>) para a remoção de uma grande variedade de misturas de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas emissões de várias indústrias, cujas vazões (1.000 - 150.000 m<sup>3</sup>/h) e concentração (geralmente abaixo de 1.000 ppmv) são também muito variáveis. (SWANSON, 1997) caracterizam-se por uma biodegradabilidade bastante variável. A tabela 6 mostra a classificação dos principais poluentes que podem ser removidos por biofiltração e sua biodegradabilidade.

Tabela 4 - Classificação dos principais poluentes que podem ser removidos por biofiltração

ALTA	BOA	MÍNIMA	NULA	INCERTA
<b>Alifáticos</b> Butadieno  <b>Aromáticos</b> Etil benzeno, Xilênio <u>Cresóis</u>  <b>Azotados</b> Trimetilamina  <b>Oxigenados</b> <u>Alcoois</u> : Butanol, Etanol, Metanol <u>Aldeídos</u> : Acetaldeído, Formaldeído <u>Ésteres</u> : Etil acetato <u>Éteres</u> : Tetraidrofurano <u>Cetonas</u> : Acetona <u>Ácidos orgânicos</u> : Ácido butírico  <b>Sulfurados</b> Metil mercaptan  <b>Inorgânicos</b> HCl, HF, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> (exceto NO <sub>2</sub> ), PH <sub>3</sub> , SiH <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub>	<b>Alifáticos</b> Hexano  <b>Aromáticos</b> Benzeno, Estireno, Tolueno <u>Fenóis</u>  <b>Halogenados</b> <u>Clorofenóis</u>  <b>Azotados</b> <u>Amidas</u> <u>Heterocíclicos</u> : Piridina <u>Isonitilas</u> <u>Nitilas</u> : Acetonitrila  <b>Oxigenados</b> Metilisobutilcetona  <b>Sulfurados</b> <u>Heterocíclicos</u> : Tiofeno <u>Sulfocianatos</u> <u>Tioéteres</u> : Dimetil sulfureto	<b>Alicíclicos</b> Ciclohexano  <b>Alifáticos</b> Metano, Pentano  <b>Aromáticos</b> <u>Hidrocarbonetos policíclicos</u> <u>aromáticos</u>  <b>Halogenados</b> Tetracloroeto de carbono, Dicloroetano, Diclorometano, Pentaclorofenol, Percloroetileno, Tricloroetano, Tricloroetileno  <b>Azotados</b> <u>Nitrocompostos</u>  <b>Oxigenados</b> Dioxana  <b>Sulfurados</b> Disulfureto de carbono	<b>Halogenados</b> 1,1,1-Tricloroetano	<b>Alifáticos</b> Acetileno  <b>Azotados</b> <u>Isocianatos</u>  <b>Oxigenados</b> Metil metacrilato  <b>Sulfurados</b> <u>Isotiocianatos</u>

Fonte: CONVERTI, 2002

Para a remoção dos compostos facilmente biodegradáveis, os microrganismos idôneos são geralmente presentes no material filtrante, enquanto para os mais recalcitrantes são necessários, na maioria das vezes, inoculação e enriquecimento com microrganismos selecionados. Afinal, vê-se dos resultados obtidos em escala piloto e industrial como a eficiência de remoção seja muitas vezes superior a 90% (LESON, 1997).

### **viii - Microrganismos**

Outro fator que influencia consideravelmente as prestações de um biofiltro é a composição heterogênea da microflora, que depende em primeiro lugar da composição do gás. De fato, em consequência da progressiva adaptação dos microrganismos aos poluentes orgânicos presentes no gás, que dura geralmente dez dias (OTTENGRAF, 1986), a distribuição da população orienta-se para cepas e espécies que naturalmente utilizam estes poluentes.

A distribuição da população ao longo do biofiltro tem sido a pouco resenhada (BENEDUSI, 1993). A purificação de ar contendo um baixo número de poluentes pode ser efetuada através de uma população limitada a algumas espécies microbianas e geralmente precisa, para acelerar o arranque, da inoculação do biofiltro com culturas puras ou lodos ativados, previamente adaptados aos poluentes. Esta prática é particularmente eficaz na degradação de compostos orgânicos complexos ou recalcitrantes, como hidrocarbonetos halogenados ou aromáticos, que às vezes necessitam, para acelerar o processo, de serem co-metabolizados junto com outras substâncias mais facilmente degradáveis (ERGAS, 1994). De outro lado, emissões gasosas poluídas simultaneamente por muitos compostos diversos, como as que são emitidas por plantas de tratamento dos esgotos ou de compostagem, necessitam como inóculo, para serem degradadas, de uma população mais heterogênea capaz de utilizar várias rotas metabólicas diferentes, que são geralmente disponíveis nos microrganismos presentes nos lodos ativados e no composto.

Em biofiltros com leito de erice e turfa, utilizados para tratar emissões de fossas sépticas (BENEDUSSI, 1993), têm sido detectadas cargas microbianas de  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  unidades capazes de formar colônias por grama de suporte (CFU/g) respectivamente para microrganismos oligo-heterotróficos, copio-heterotróficos e autotróficos.

A grande vantagem de usar populações heterogêneas tem que ser reconduzida à capacidade de sobreviver, aerando periodicamente o leito, por longos períodos de inatividade (até 2 meses), embora a atividade microbiana acabe por ser obviamente comprometida (OTTENGRAF, 1983). A maioria dos microrganismos que crescem nos biofiltros usados para o tratamento de gases poluídos por substâncias orgânicas são eubactérias heterotróficas, Actinomicetáceas e fungos (KOSKY, 1988) que utilizam os poluentes como fontes de carbono e energia.

A população heterotrófica continua sendo predominante e provavelmente responsável pela maior parte da atividade degradativa até em presença de poluentes inorgânicos (tiosulfato, ácido sulfídrico, etc.), que deveriam favorecer o desenvolvimento de microrganismos quimiolitototróficos (geralmente pertencentes ao gênero *Thiobacillus*) capazes de utilizar estas substâncias e o dióxido de carbono respectivamente como fontes de energia e carbono (KYEOUNG-SUK, 1992).

No que diz respeito à influência da estrutura do material filtrante sobre a carga microbiana, tem sido demonstrado que biofiltros de composto contêm uma população mais abundante do que os biofiltros de solo (BARDTKE, 1990). Embora Liebe e Herbig tenham chamado a atenção sobre o risco de emissões de esporas funginas e as operações de manutenção do biofiltro (LIEBE, 1986), parece que a concentração de células bacterianas e de esporas funginas nas emissões tratadas seja um pouco maior daquela observada nos gases afluentes (DIKS, 1989).

#### **ix - Considerações econômicas**

A comparação com outras técnicas de tratamento, não existe dúvida acerca da conveniência econômica da biofiltração graças às seguintes vantagens: a) custos de operativos mínimos, b) escassa produção de subprodutos a serem alienados, c) fácil operação de arranque, d) estabilidade operativa no estado estacionário, e) baixa temperatura de trabalho, f) baixo custo dos materiais, g) simples tecnologias de construção, h) simples sistema de controle e i) consumos energéticos limitados.

Os custos de operação e manutenção de um biofiltro variam entre US\$ 0,2 e 0,5 por 1.000 m<sup>3</sup> de gás a serem tratados, incluindo interesses e amortização, consumo de água, substituição e/ou regeneração do material filtrante, pessoal, tratamento de efluentes se for o caso, e custos energéticos para alimentar os compressores (LESON, 1991). Tem sido estimada para os EUA uma redução de custos que chega até à metade desses valores, sem considerar porém as despesas da periódica substituição de material e do menor custo da energia elétrica (LESON, 1991).

Os custos de capitais geralmente incrementam com: a) a elevada concentração de poluentes no gás, b) a baixa biodegradabilidade dos componentes, c) a necessidade de pré-tratamentos, d) a escassa disponibilidade de gás poluído, e) a falta de espaço em proximidade da fonte de poluição, e f) o transporte. Pois que os custos de transporte dependem exageradamente do país e do lugar da instalação, é possível uma comparação séria só prescindindo deste fator. Nessa base, os custos de capitais de um biofiltro aberto a único estádio podem oscilar entre US\$ 300 e 1.000/m<sup>2</sup> de material filtrante (EITNER, 1990) e entre US\$ 600 e 1.000/m<sup>2</sup> nos EUA (LESON, 1991).

Esses custos podem chegar até US\$ 3.800-5.700/m<sup>2</sup> no caso que a falta de espaço faça necessário construir o filtro acima da cobertura da planta (TORRETA, 1996) e até 1.000-5.000/m<sup>2</sup> em particulares situações meteorológicas (neve, chuva, etc.) que obriguem a usar biofiltros abertos. Versões múltiplas custam cerca do dobro de um biofiltro a único estádio (LESON, 1991)

Por depender muito do mercado local, do preço do material de enchimento e do custo do material com que tem de ser misturado, observam-se flutuações entre US\$ 60 e 700 /m<sup>3</sup> (PEARSON, 1992). Tomando-se a remoção de odores como base de comparação entre diversas técnicas de tratamento, como bioabsorção, absorção química, adsorção e ozonização, a biofiltração promete poupar, dependendo da composição do gás, respectivamente 15-30 %, 45-70 %, 50- 75% e 80% dos custos totais, demonstrando assim de ser sem dúvida a mais conveniente em caso de disponibilidade de espaço (BLITZ, 1992). O sucesso da biofiltração vem do resultado da incidência particularmente baixa dos custos operativos sobre os custos totais, em comparação com os outros sistemas.

A biofiltração pode ser considerada uma técnica eficiente no controle dos odores e no tratamento de gases contaminados. Esta técnica representa uma nova geração de tecnologias para o controle da poluição do ar, onde durante os últimos vinte anos, graças aos progressos alcançados na microbiologia e na engenharia de processo, a biofiltração tem ganhado a confiança de um grande número de setores industriais e vem sendo aplicada a cada dia mais. Eficiências de remoção maiores de 95 % não são exceções no caso dos comuns poluentes das emissões industriais, como álcoois, éteres, aldeídos, cetonas e compostos voláteis monoaromáticos.

Os maiores esforços da pesquisa aplicada vêm sendo orientados ao isolamento, à seleção e à construção de microrganismos capazes de crescer em cultura pura utilizando fontes de carbono recalcitrantes a velocidades comparáveis com as que normalmente se encontram com os comuns substratos.

Por estas o desenvolvimento e as possíveis novas aplicações desta tecnologia dependerão da possibilidade real de utilizar estes novos micróbios em cultura pura ou consórcios selecionados nas peculiares condições presentes nos biofiltros.

Os baixos custos operativos, a simplicidade tecnológica dos biofiltros, as limitadas necessidades energéticas e a mínima produção de subprodutos fazem da biofiltração, em comparação com as outras técnicas de controle da poluição do ar, uma alternativa muito interessante. Do ponto de vista econômico, em particular em presença de grandes volumes de gases contaminados por poluentes biodegradáveis, solúveis ou parcialmente solúveis e presentes em baixa concentração.

### 3 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Planta Piloto para o Desenvolvimento Experimental - Características da Planta

O sistema piloto de biofiltração na UN-SIX, de fluxo ascendente é composto por:

- Reator cilíndrico vertical de fibra de vidro, material resistente ao meio agressivo (acidez de até pH 2), com volume total de 9,5 m<sup>3</sup> e 3,77 m<sup>3</sup> de leito de leito orgânico;
- Tanque submerso de circulação de água, com 0,8 m<sup>3</sup> de volume, 0,6m de diâmetro, em fibra de vidro, dotado de controle de nível com bóia e tampa móvel. Opera á temperatura e pressão ambiente.
- Tanque umidificador e condicionador da carga, com 1 m<sup>3</sup> e 0.7m de diâmetro
- Exaustor de 10 HP com capacidade máxima de até 500 m<sup>3</sup>/h
- Painel de controle.

#### 3.2 Descrição do Processo

O Sistema de Biofiltração de Fluxo Ascendente - SBFA é um filtro biológico da fase vapor com recheio de meio biologicamente ativo, constituído de uma mistura compostagem de materiais orgânicos e inorgânicos em proporções que permitem o crescimento microbial contínuo e regenerativo. A compostagem é feita com turfa, carvão ativado, casca de árvore tipo *Pinnus Eliotis*, serragem, cavacos de madeira, pedra brita fina, calcáreo e fertilizantes como macronutrientes para a biota. O meio filtrante também apresenta as propriedade de captar por adsorção e processar o fluxo gasoso contaminado de forma que este seja biologicamente oxidado pelos microorganismos, quando da percolação através do leito.

O SBFA é projetado de forma que os microorganismos fungos e bactérias naturalmente ocorrentes somados aos da inoculação com lodo de Estação Municipal de Tratamento de Esgoto sejam capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos como COV e inorgânicos como H<sub>2</sub>S. A biota, ou o material biologicamente ativo, é a resposta biológica sobrevivente às condições de processo impostas pelo sistema fechado. O ambiente pode ser regulado para



otimizar a eficiência de oxidação e os microorganismos adaptados só sobrevivem no meio imposto pelas condições operacionais. Mudando as condições, o perfil qualitativo e quantitativo da biota se modifica adaptando-se á nova condição de processo.

### 3.3 Componentes do Sistema e suas Funções

O sistema SBFA consiste nos seguintes componentes principais:

- Biofiltro de fluxo ascendente;
- Sistema umidificador do gás de alimentação;
- Tanque submerso de circulação de líquido;
- Sistema umidificador do leito de filtração;
- Exaustor;
- Painel Elétrico de Controle;

- 1- O SBFA é um biofiltro modular formado um costado cilíndrico com 2 m de diâmetro e 3 de altura, com um nível interno de até 1 m de altura de meio filtrante próprio, biológico, capaz de metabolizar COV e gás sulfídrico sulfurados. É moldado em fibra de vidro de alta densidade, cinza, estável aos raios UV e aos ataques químicos do meio. O ar contaminado com COV entra pelo extremidade inferior do reator, num compartimento pressurizado ou *plenum* e segue um fluxo de baixo para cima através do distribuidor de gás e meio filtrante até a superfície livre o reator. O distribuidor de gás assegura a distribuição igualitária do ar através do meio filtrante;
- 2- Sistema umidificador do gás de alimentação é projetado para garantir a umidade ótima para o meio biológico e conseqüentemente para o processo de biofiltração. O tanque umidificador consiste de um tanque cilíndrico vertical de pequeno porte, com até 1 m<sup>3</sup> de volume, por onde o gás contaminado passa em contracorrente com o spray de água de forma a transferir umidade para a alimentação. O gás saturado entra no *plenum* do reator, por baixo, e passa pelo distribuidor de ar em fluxo ascendente. O líquido acumulado no fundo do tanque é recirculado por bomba centrífuga de 0,5 HP de forma a não gerar efluente;

- 3- Sistema umidificador do leito é constituído de 4 bicos aspersores, diametralmente dispostos no topo do reator principal, o SBFA, e se destinam a manter a umidade do meio biologicamente ativo. Sua operação é manual, e succiona através da bomba do tanque de circulação líquido que é recolhido no compartimento inferior do biofiltro ou *plenum*;
- 4- O exaustor de 10 HP succiona o gás contaminado da ETDI e o desloca por dutos por cerca de 100 metros até o SBFA;
- 5- Os dutos de alimentação de gás eram de PVC resistente a UV, de 2 mm de espessura, com 150 mm de diâmetro. A instalação possuía ponto baixo para dreno de eventual condensado, e eram dotados de poços de amostragem para medição de vazão. Os dutos de interligações destas unidades eram de plástico espiralado de 150 mm.
- 6- O painel de controle é resistente à corrosão, à água e à poeira e a explosão. Este provê proteção ao circuito elétrico e aos equipamentos. É dotado de chave Manual/Desligado está disponível com um indicador luminoso piloto, de cor verde, para a operação do soprador. Está incluído um desarme geral e cadeado de segurança através da porta. O painel está de acordo com todos os padrões UL aplicáveis e carrega um selo da UL.

### 3.4 Instalação e requisitos locais

Existem alguns requerimentos básicos locais para adequar o site antes da instalação:

- 1- Água – Será necessária uma fonte de água limpa, com pressão mínima 1,0 bar – (Não mais do que 7 bar) no local para manter o nível do reservatório A quantidade exata da água necessária é função do sistema e das condições meteorológicas locais, e geralmente é inferior a 1,76l/h. Será necessária uma linha de suprimento de água de ½ a ¾ in conectada ao tanque submerso de circulação de líquido. Poderá ser usada á de reuso em lugar da água potável;
- 2- Energia Elétrica – Deverá ser providenciada fonte de eletricidade conforme requerido no projeto do sistema. As voltagens supridas deverão estar em conformidade na ocasião da compra. O painel de controle é tipicamente projetado par aceitar uma única fase de alimentação de um painel de distribuição elétrico;

- 3- Preparação do Local – O SBFA deverá ser instalado numa superfície nivelada tipicamente, sobre uma base de concreto. Nivelamento da instalação também assegura a operação adequada das válvulas de nível e das chaves de nível bem como a indicação precisa dos indicadores visuais. Em termos gerais, quando medidos com um nivelador de carpinteiro a superfície deverá estar nivelada com desvio máximo de meia bolha;
- 4- Condições Climáticas – Quando a operação usar água congelante medidas adicionais deverão ser tomadas para garantir que o suprimento de água e o dreno das linhas não congelem. Em casos extremos todos os drenos e linhas de água devem ser traceados eletricamente e isolados se expostos a condições de congelamentos. A condensação aumentará no ar no duto de ar de saída e também será susceptível ao congelamento. Dutos de ar bem isolados irão prevenir o congelamento. A instalação em prédio climatizado irá aliviar todos nos problemas de congelamento e é, portanto encorajado desde que economicamente factível.

### **3.5 O sistema de dutos**

As instalações em áreas descobertas devem ser usadas tubulações de PVC, Schedule 40, (2 mm) estável ao UV, branca. O projeto indica a bitola apropriada dos dutos a serem usados para garantia de mínima perda de carga em vazões de até 509,70 m<sup>3</sup>/h. Neste projeto foram usados dutos de 6 “ou 150 mm”.

### **3.6 Vazão de carga do sistema de biofiltragem**

A vazão máxima de carga foi projetada para fornecer até 5 vezes a renovação do espaço vapor sobre a superfície livre do nível da caixa desarenadora da chegada da ETDI. Este valor garante a ausência de explosividade devido à diluição com ar da corrente gasosa contaminada. Uma vez que o volume referido foi de 96 m<sup>3</sup>, a vazão máxima de carga do sistema foi de 480 m<sup>3</sup>/h.

### **3.7 Traceamento Térmico**

Todo sistema SBFA usa equipamentos e linhas não isolados e em clima onde o sistema possa ser exposto a temperaturas congelantes, por longo período de tempo, pode ser compensatório a

instalação de traceamento térmico. Caso seja necessário é recomendada cinta auto-regulável, 120 V e cabo de aquecimento de 3W. Também foi possível aproveitar o condensado dos drenos das purgas da linha de vapor de baixa, para aproveitar a energia residual na biofiltração.

A SBFA recomenda as seguintes localizações sejam traceadas, caso necessário: Linha de entrada de água; entrada do reservatório e linha de reposição de água e linhas de drenos.

Neste estudo não foi usado apesar das temperaturas negativas de São Mateus do Sul durante o inverno, não foi observado indícios de congelamento nas linhas de processo ou nas instalações, linhas de água, drenos ou reservatórios.

### 3.8 Operação: Partida e Parada

- Procedimento normal de partida - Após um período pequeno de parada.
  - Ponha o controle do soprador na posição “ON”.
- Procedimento de parada
- Se o sistema necessita ser desligado para manutenção ou por outras razões por um curto período de tempo, siga os passos do item 1. Se um período longo e indeterminado de parada é necessário continue nos passos 2 até o 4.
- Desligue o soprador e desenergize o painel de controle. Bloqueie o painel para prevenir partida indesejada e perigo de choque elétrico.
- **Interrompa o suprimento de água.** Drene a linha e o eliminador de neblina e despeje o líquido no tanque de circulação submerso. Se as condições climáticas foram congelantes durante o período de parada seja muito cauteloso quanto ao dreno de toda a água para prevenir danos devido à expansão da água durante o congelamento.
- Mantenha a segurança de toda a área para prevenir uso inadequado.
- **Procedimento do sistema de operação**

- Durante a operação normal, os parâmetros do sistema devem ser monitorados periodicamente. A checagem uma vez por semana deverá ser suficiente na maioria dos casos. O fator operacional mais crítico à população microbiana é a umidade do leito, seguida pela temperatura.

<b><u>Parâmetro</u></b>	<b><u>Ótimo</u></b>	<b><u>Faixa permitida</u></b>
Temperatura ambiente	100 F (37 C)	75-110 F (24 – 43 C)
Temperatura do centro do Biofiltro	95 F (33 C)	75 -105 F (23 – 38 C)
Perda de carga no leito	4 “H2O”.	3 “-8” H2O
Perda de Carga máxima no sistema	6 “de H2O”.	4 “-14” H2O
Pressão máxima na entrada do soprador	18 “de H2O”.	<30 “de H2O”.
Vazão	Específica da Aplicação	< 500 m3/h

### 3.9 Operação e Controle dos painéis elétricos

Painel de controle:

- O painel de controle é o ponto centralizado para o controle dos componentes elétricos. Segue uma lista dos controles do painéis e indicadores com uma descrição funcional:

- Soprador MANUAL/DESLIGADO-A chave do soprador/exaustor MANUAL/DESLIGADO é um piloto de controle que ativa o motor do soprador. A posição MANUAL é uma posição momentânea e não tem tempo de demora antes do soprador ser iniciado. É útil checar a rotação do exaustor.
- Indicador luminoso “ON” (Ligado) do Soprador – O indicador ON do soprador indica que o contato está fechado.

### 3.10 Condições de Falha

#### Guia de Resolução dos Problemas Operacionais

<u>Problema</u>	<u>Causa</u>	<u>Solução</u>
Nível de água no tanque submerso não está normal	<p>A válvula flutuante precisa ser ajustada;</p> <p>A bóia esta presa;</p> <p>O suprimento de água está fechado;</p> <p>A válvula de água entre o reservatório da bóia e a bandeja do reservatório de água está fechada;</p> <p>A linha de equalização está fechada ou entupida;</p>	<p>Ajuste a bóia;</p> <p>Cheque o dispositivo da bóia para livrar o movimento;</p> <p>Verifique as válvulas para assegurar o suprimento de água;</p> <p>A pressão deve ser &gt; 20 psi (1,4 bar);</p> <p>Abra a válvula;</p> <p>Limpe ou troque a linha;</p>
O soprador não esta operando;	<p>O soprador está desligado no painel;</p> <p>Os fusíveis estão queimados;</p> <p>Excesso de demanda térmica desarmou</p>	<p>Ligue o soprador;</p> <p>Troque os fusíveis e cheque a corrente para verificar superamperagem;</p>

	o sistema;	Religue o soprador e cheque ao vácuo e a corrente;
<b><u>Problema</u></b>	<b><u>Causa</u></b>	<b><u>Solução</u></b>
Alta perda de carga no Biofiltro;	Meio filtrante está saturado;  Vazão de ar é muito alta;  O meio filtrante do biofiltro está exausto;	Desconecte o efluente do biofiltro e cheque se não há incrustações ou entupimentos;  Cheque a vazão de ar;  Troque o meio filtrante;
Baixa perda de carga no Biofiltro;	Meio filtrante está saturado;  Vazamento de ar;	Verifique o vazamento de ar. Use silicone para selar vazamentos.

### 3.11 Fotos do Sistema



Aspecto do tanque de circulação e do líquido para umidificação do leito





Dutos de sucção ligando Caixa de chegada do SAO ao Biofiltro

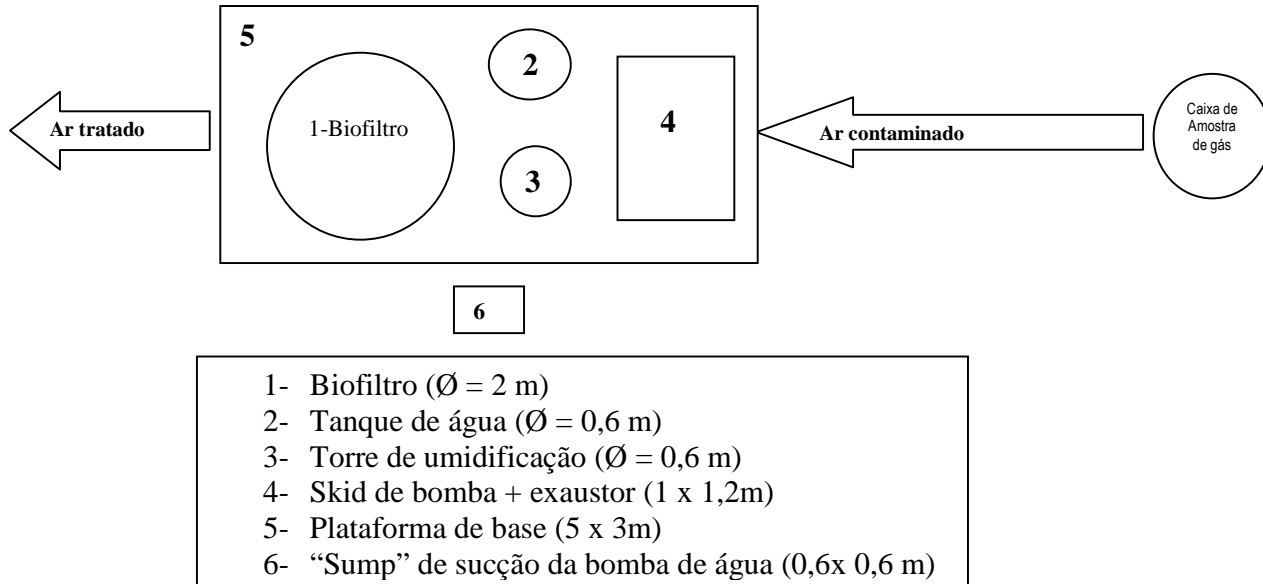


Conjunto de Biofiltração de Fluxo Ascendente



Aspecto dos bicos nebulizadores de umidecimento do leito de filtração

### 3.12 Lay Out preliminar da planta de biofiltração ascendente



### 3.13 Variáveis Operacionais

As variáveis influentes a serem estudadas foram:

Vazão de gás de ETDI: Níveis estudados, 85, 120 e 408 m<sup>3</sup>/h;

Concentração de COV: variável não controlada < 990 ± 10 ppmv;

Concentração de H<sub>2</sub>S: variável não controlada < 99 ± 1 ppmv;

Explosividade: LEL (Lower Explosivity Level) 0-100%;

pH do líquido de circulação: Variável não controlada; de 2 a 7,9

Umidade do leito: Variável não controlada; média medida secagem até peso constante, 64 %

Tempo de Teste: 100 dias;

Temperatura: Variável não controlada; variação de 8 °C (mín.inverno) a 31°C (máx verão)

Queda de pressão no leito: Variável não controlada até 20 mmca

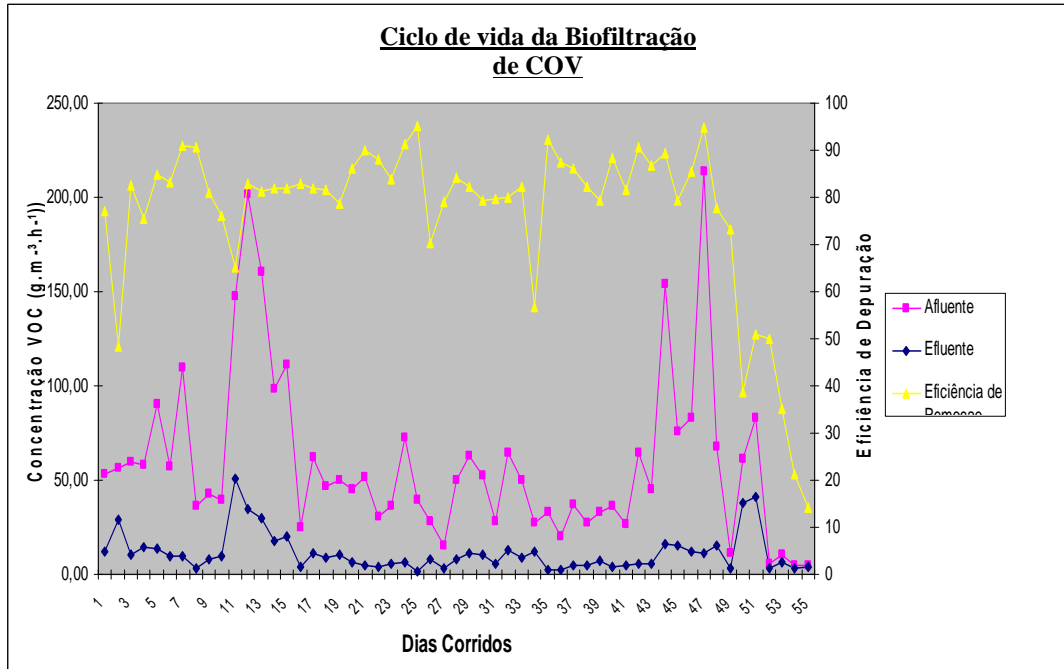
### 3.14 Sistemas de Medição e Controle

Equipamento de Medição instantânea da concentração de gases da ETDI: GásMicro5-PID

Com leitura simultânea de H<sub>2</sub>S, ppmv, de COV (PID), ppmv e explosividade LEL, em %.

Cromatografia Gasosa acoplada a espectrômetro de massas – CENPES/DIQUIM

## 4 RESULTADOS



**Gráfico 1 - Ciclo de vida da biofiltração de COV**

### Dados de Entrada – Composição do gás de entrada/saída

Composição pontual do gás de ETDI por canister, segundo técnica OSHA-PV 2120 e.

4.1 **Gás de EDTI – Caixa Desarenadora Fechada – Amostragem Pontual em 25/agosto/2006**

**Composição de gás de EDTI – Caixa desarenadora coberta – 25/08/2006**

Compound Name ug/m3 Amostragem Caixa Fechada EDTI – UN-SIX	Mol	Concentração mg/m3	ppmv	Concentração (g/m3)	BTX %
Propeno	44	1153	641	1,15	
Propano	42	1195	696	1,19	
Isobutano (2-Metilpropano)	58	230	97	0,23	
1,3-Butadieno	54	877	397	0,88	
Butano	58	1190	502	1,19	
t-2-Buteno	56	840	367	0,84	
c-2-Butene	56	105	46	0,10	
2-Methylbutane	72	1195	406	1,19	
1-Pentene	70	454	159	0,45	
2-Methyl-1-Butene	70	986	344	0,99	
Pentane	72	1268	431	1,27	
Isoprene (2-Methyl-1,3-Butadiene)	68	1028	370	1,03	
t-2-Pentene	70	751	262	0,75	
c-2-Pentene	70	412	144	0,41	
Dichloromethane	84	918	267	0,92	
2-Methyl-2-Butene	70	2546	889	2,55	
Cyclopentene	68	824	296	0,82	
2,3-Dimethylbutane	86	626	178	0,63	
Hexane	86	2411	685	2,41	
t-2-Hexene	84	621	181	0,62	
Methylcyclopentane	84	1336	389	1,34	
2,4-Dimethylpentane	100	146	36	0,15	
1-Methylcyclopentene	82	2244	669	2,24	
Benzene	78	7561	2370	7,56	6,59%
Cyclohexene	82	558	166	0,56	
3-Methylhexane	100	1252	306	1,25	
2,2,4-Trimethylpentane	114	459	98	0,46	
Toluene	92	20199	5368	20,20	14,92%
1-Methylcyclohexene	96	866	221	0,87	
c-1,2-Dimethylcyclohexane	112	3888	849	3,89	
Ethylbenzene*	106	4602	1062	4,60	
m,p-Xylene*	106	23064	5320	23,06	14,79%
1,4-Dichlorobutane	126	3543	688	3,54	
Styrene	104	1931	454	1,93	

o-Xylene*	106	11475	<b>2647</b>	11,47	7,36%
iso-Propylbenzene	120	611	<b>124</b>	0,61	
n-Propylbenzene	120	1028	<b>209</b>	1,03	
3-Ethyltoluene	120	5980	<b>1218</b>	5,98	
4-Ethyltoluene	120	2619	<b>534</b>	2,62	
1,3,5-Trimethylbenzene	120	10708	<b>2182</b>	10,71	
2-Ethyltoluene	120	2458	<b>501</b>	2,46	
1,2,3-Trimethylbenzene	120	10708	<b>2182</b>	10,71	
p-Cymene (1-Methyl-4-Isopropylbenzene)	134	1247	<b>228</b>	1,25	
Indan (2,3-Dihydroindene) *	118	1419	<b>294</b>	1,42	
1,4-Diethylbenzene	134	2771	<b>506</b>	2,77	total BTX
			<b>35976</b>		43,65%



4.2 Perfil qualitativo e quantitativo individual do gás de ETDI bruto e biotratado em corrida não otimizada com eficiência de depuração global de 74% (26/agosto/2006)

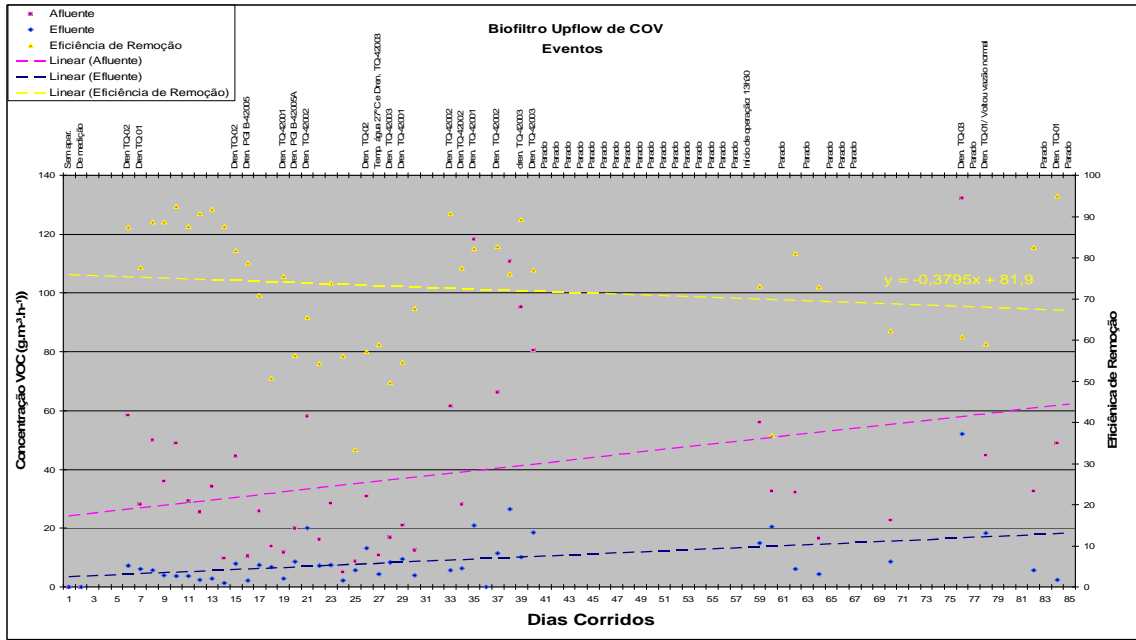
Compound Name ug/m3	SAO (bruto) canC		biofiltro Golder canA A		biofiltro Golder canB B		% A	%B	BTX	BTX
	ppmv	conc (g/m3)	ppmv	conc (g/m3)	ppmv	conc (g/m3)	Eficiên	Eficiên	in	out
Propeno	640,81	1,15	175,04	0,32	288,95	0,52	72,68	54,91		
Propano	695,63	1,19	145,54	0,25	311,45	0,54	79,08	55,23		
Isobutano (2-Metilpropano)	96,79	0,23	6,32	0,02	52,69	0,13	93,47	45,56		
1,3-Butadieno	396,93	0,88	67,92	0,15	210,54	0,47	82,89	46,96		
Butano	501,53	1,19	233,96	0,56	349,89	0,83	53,35	30,24		
t-2-Buteno	366,80	0,84	69,86	0,16	181,19	0,42	80,96	50,60		
2-Methylbutane	405,79	1,19	135,83	0,40	229,22	0,68	66,53	43,51		
1-Pentene	158,57	0,45	52,39	0,15	71,60	0,21	66,96	54,84		
2-Methyl-1-Butene	344,47	0,99	59,38	0,17	143,21	0,41	82,76	58,43		
Pentane	430,59	1,27	134,14	0,40	246,20	0,73	68,85	42,82		
Isoprene (2-Methyl-1,3-Butadiene)	369,62	1,03	57,53	0,16	151,01	0,42	84,44	59,14		
t-2-Pentene	262,46	0,75	41,91	0,12	106,53	0,31	84,03	59,41		
c-2-Pentene	143,99	0,41	20,96	0,06	69,86	0,20	85,45	51,48		
2-Methyl-2-Butene	889,44	2,55	139,71	0,40	321,34	0,92	84,29	63,87		
Cyclopentene	296,44	0,82	53,93	0,15	127,64	0,36	81,81	56,94		
2,3-Dimethylbutane	178,02	0,63	19,90	0,07	41,22	0,15	88,82	76,84		
Hexane	685,39	2,41	181,95	0,64	319,84	1,13	73,45	53,33		
t-2-Hexene	180,74	0,62	53,85	0,19	65,49	0,23	70,21	63,77		
Methylcyclopentane	388,82	1,34	90,23	0,31	161,54	0,56	76,79	58,45		
1-Methylcyclopentene	669,03	2,24	129,70	0,44	269,84	0,91	80,61	59,67		
Benzene	2.370,10	7,56	333,84	1,07	815,00	2,60	85,91	65,61	6,77	3,22
Cyclohexene	166,48	0,56	43,23	0,15	82,00	0,28	74,03	50,75		
3-Methylhexane	306,20	1,25	68,46	0,28	127,14	0,52	77,64	58,48		
Toluene	5.368,20	20,20	1.295,58	4,88	2.442,34	9,19	75,87	54,50	15,34	12,49
1-Methylcyclohexene	220,61	0,87	68,77	0,27	119,70	0,47	68,83	45,74		
c-1,2-Dimethylcyclohexane	848,66	3,89	375,48	1,72	414,78	1,90	55,76	51,13		
Ethylbenzene*	1.061,59	4,60	371,36	1,61	562,81	2,44	65,02	46,98		
m,p-Xylene*	5.319,97	23,06	1.984,83	8,61	2.524,58	10,95	62,69	52,55	15,20	19,14
1,4-Dichlorobutane	687,53	3,54	24,64	0,13	36,38	0,19	96,42	94,71		
Styrene	453,90	1,93	161,04	0,69	177,50	0,76	64,52	60,90		
o-Xylene*	2.646,75	11,47	943,40	4,09	1.178,67	5,11	64,36	55,47	7,56	9,10
iso-Propylbenzene	124,39	0,61	50,94	0,25	66,22	0,33	59,05	46,77		
n-Propylbenzene	209,45	1,03	0,00	0,00	92,71	0,46	100,00	55,74		
3-Ethyltoluene	1.218,42	5,98	509,38	2,50	562,35	2,76	58,19	53,85		
1,3,5-Trimethylbenzene	2.181,67	10,71	831,30	4,08	752,86	3,70	61,90	65,49		
2-Ethyltoluene	500,76	2,46	22,82	0,11	249,59	1,23	95,44	50,16		

1,2,3-Trimethylbenzene	2.181,67	10,71	831,30	4,08	752,86	3,70	61,90	65,49		
p-Cymene (1-Methyl-4-Isopropylbenzene)	227,55	1,25	118,60	0,65	124,07	0,68	47,88	45,47		
Indan (2,3-Dihydroindene) *	294,09	1,42	142,97	0,69	112,93	0,55	51,39	61,60	in	out
1,4-Diethylbenzene	505,57	2,77	321,13	1,76	227,17	1,25	36,48	55,07	BTX	
	34.995,43		10.369,15						%	%
									45	44

1- Amostragens e análises em duplicata;

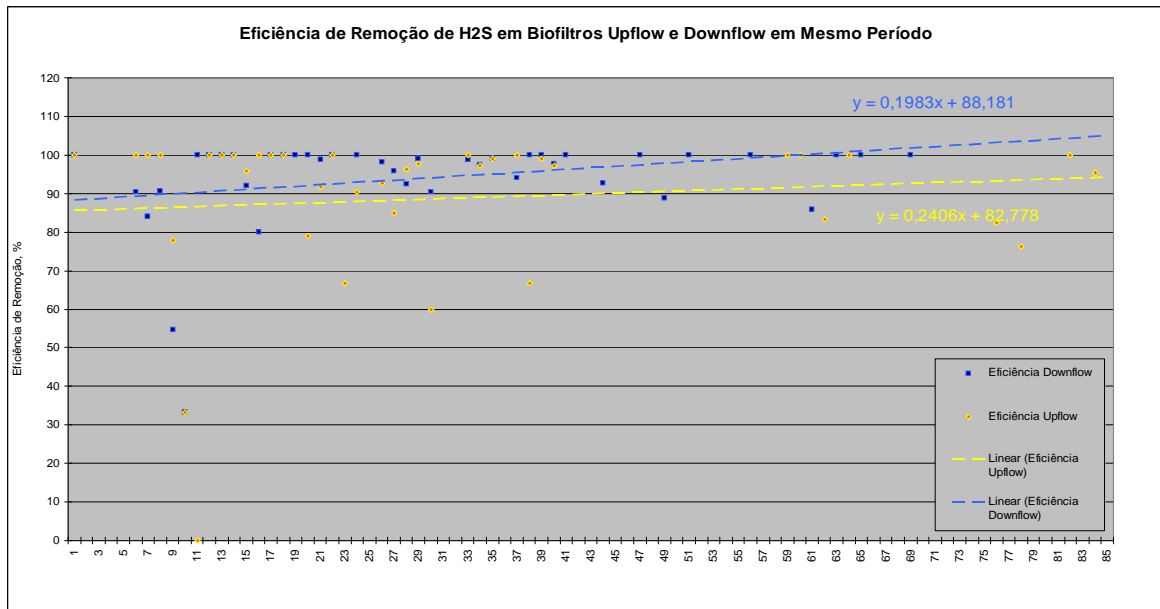
2- Observada idêntica proporção na composição de BTX nos gases de entrada e saída.

### 4.3 Eficiência Biofiltração de fluxo ascendente – COV

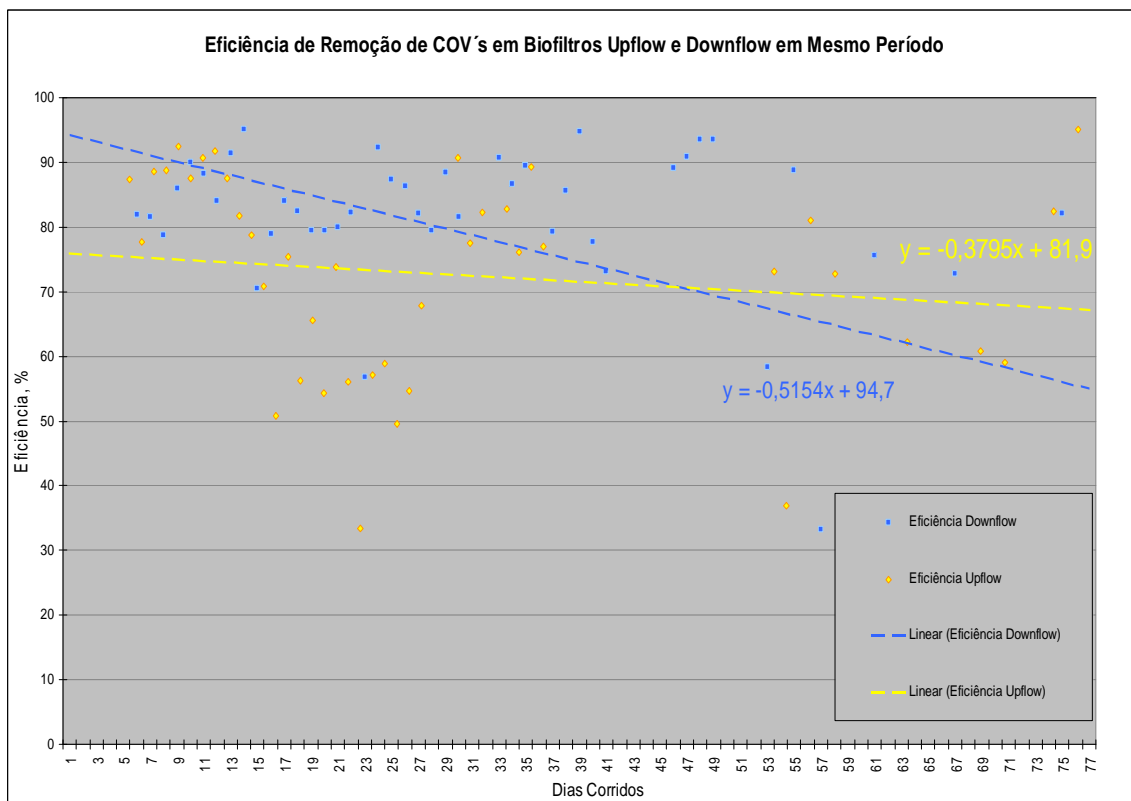




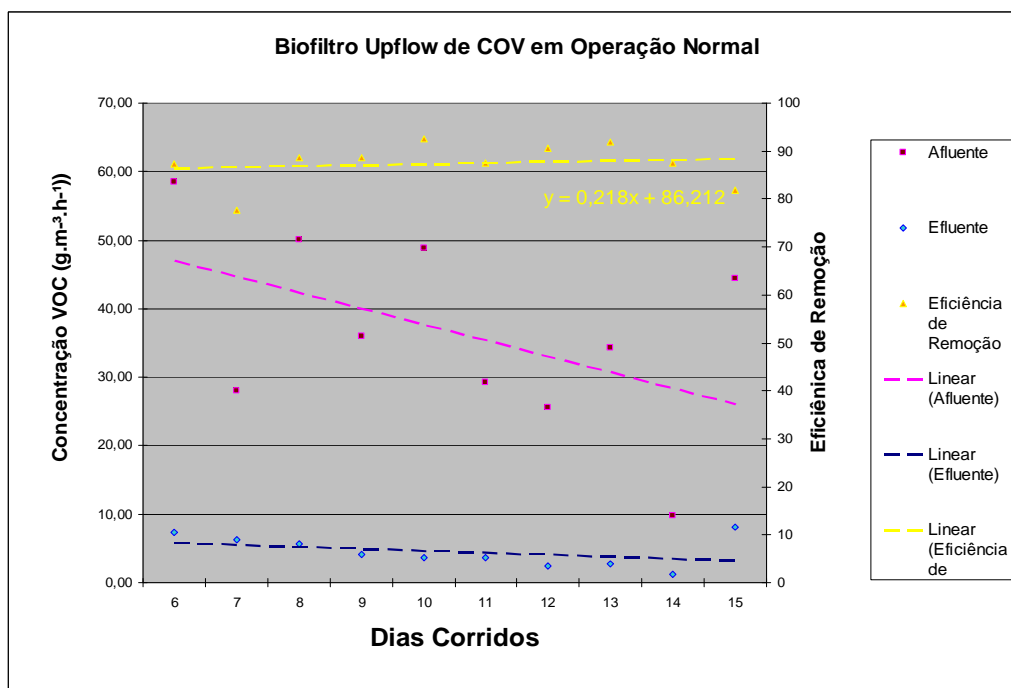
#### 4.5 Comparação de tecnologias na eficiência da biofiltração de fluxo ascendente e descendente – H<sub>2</sub>S



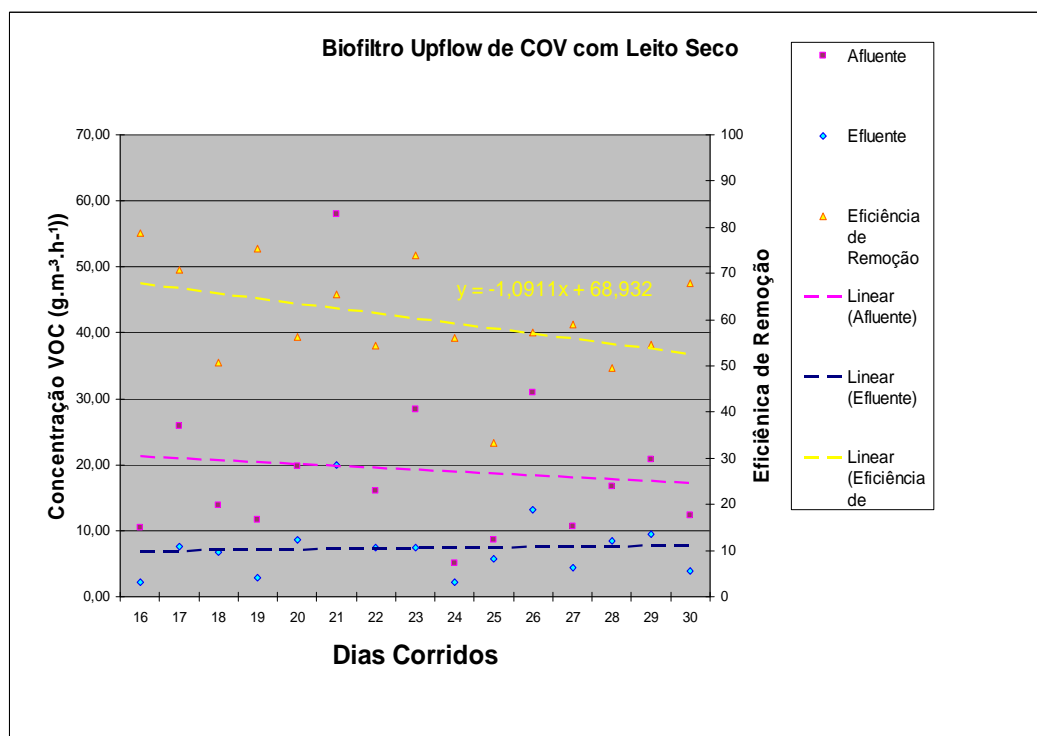
#### 4.6 Comparação de tecnologias na eficiência da biofiltração de fluxo ascendente e descendente – COV



## 4.7 Desempenho inicial da biofiltração de COV – Período de aclimação da Biota

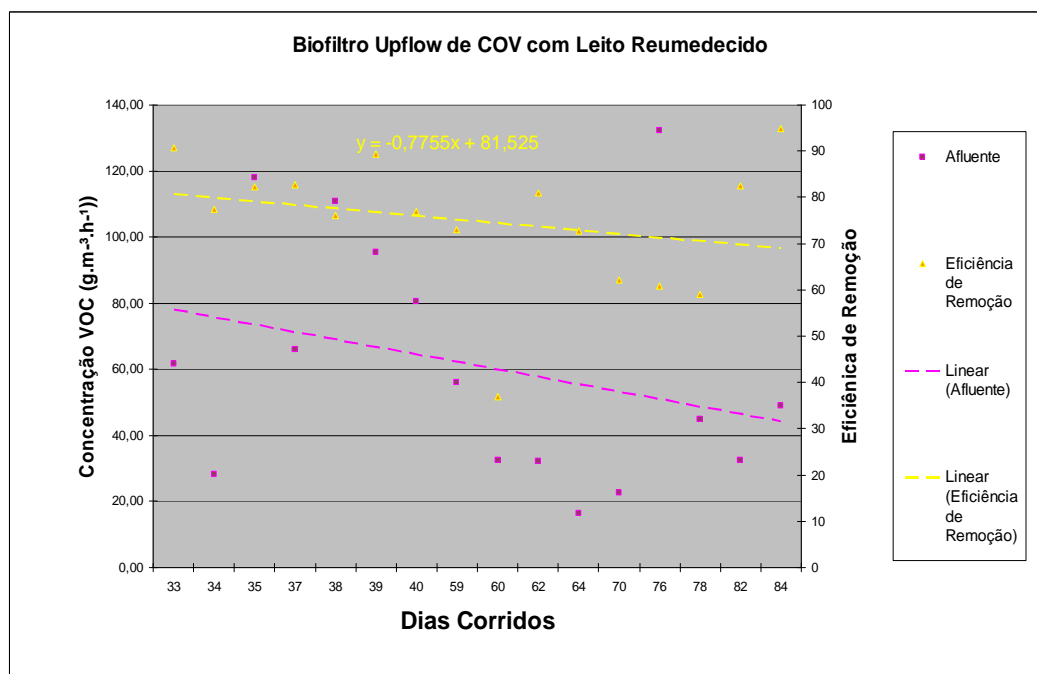


## 4.8 Efeito da secura de leito e queda da eficiência da depuração de COV

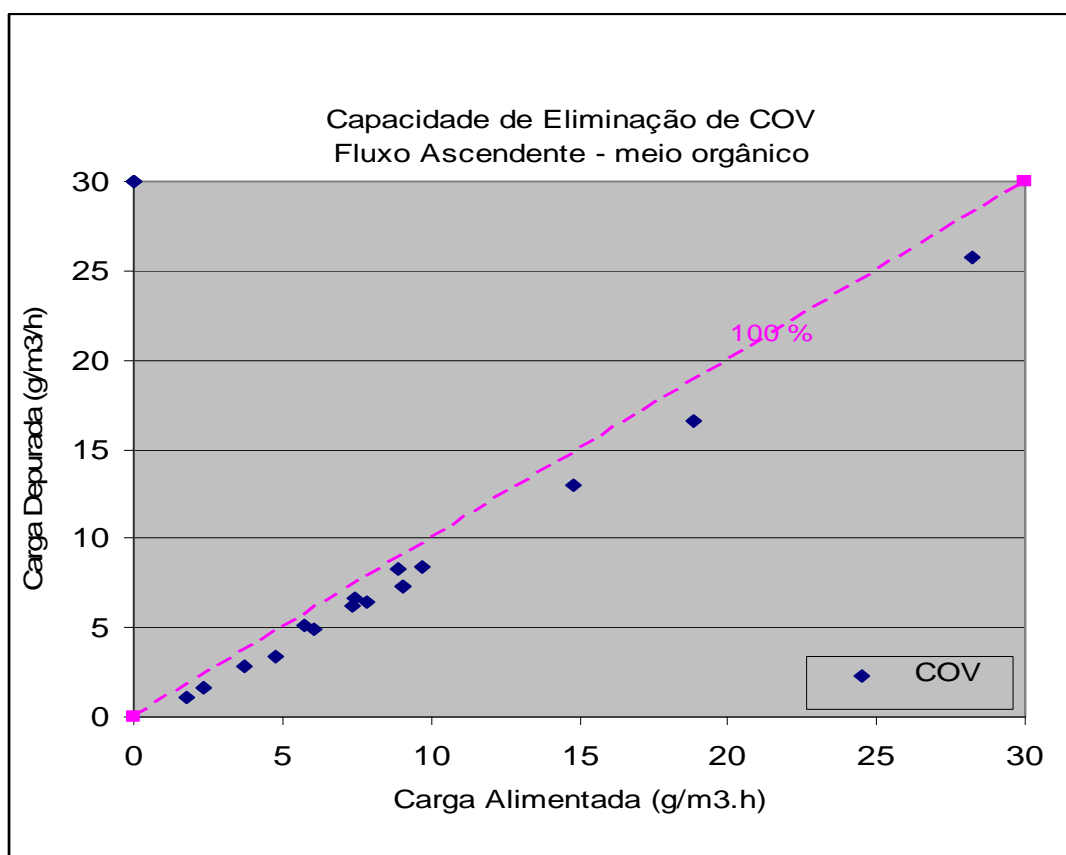




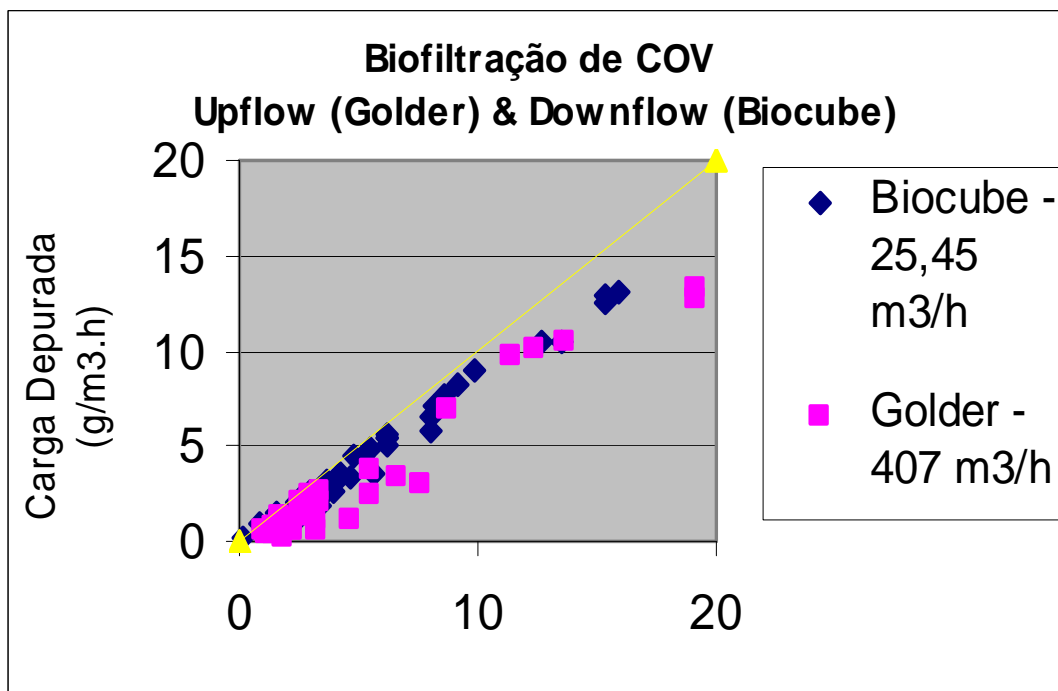
## 4.9 Retomada da eficiência após correção de distúrbio operacional



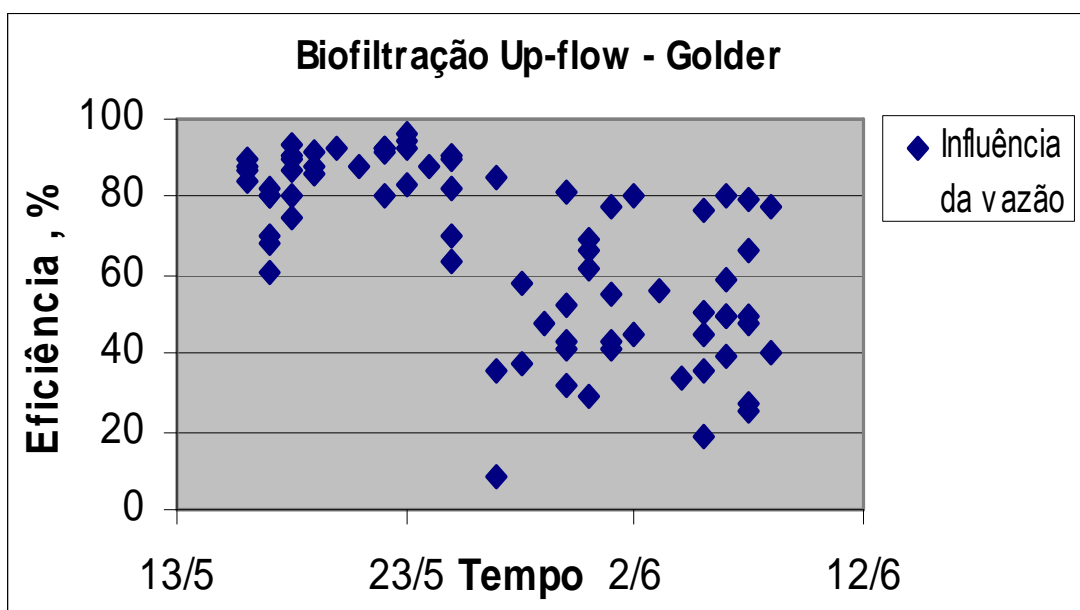
#### 4.10 Dados de Projeto – Determinação da Capacidade Máxima do Sistema: 17 g/m<sup>3</sup>.h



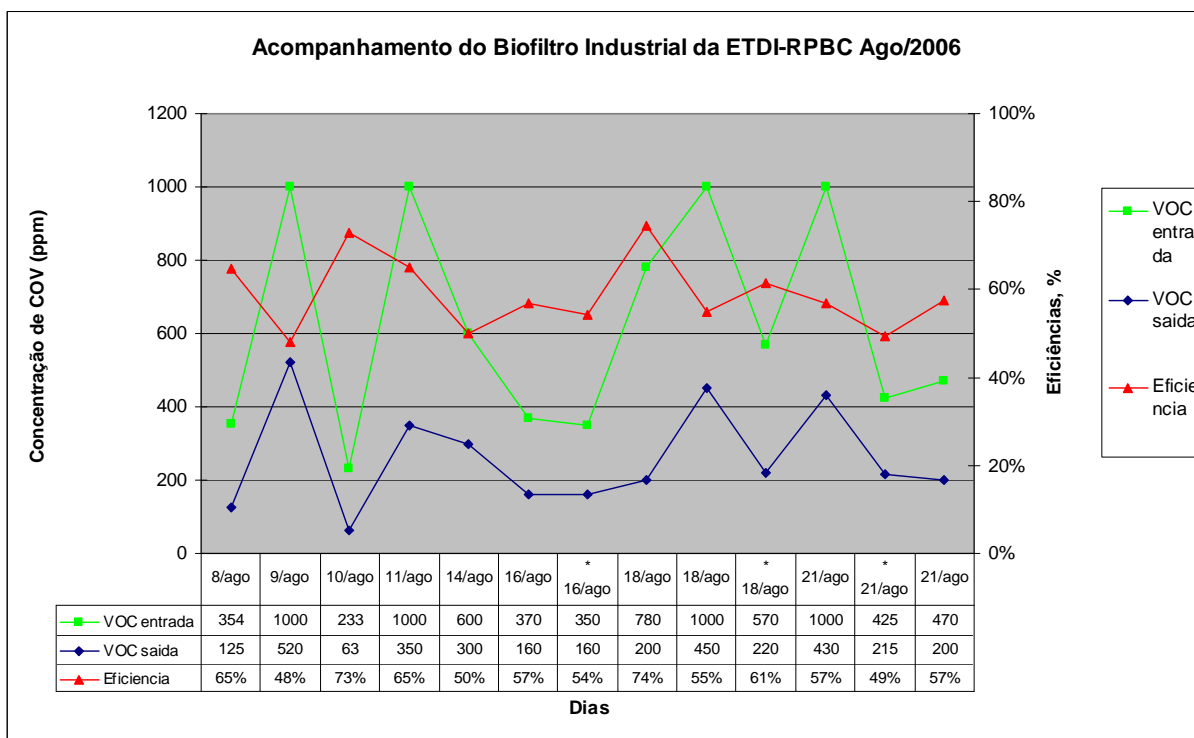
**Gráfico 10 - Comparação de desempenho de biofiltração em fluxos Ascendente&Descendente**



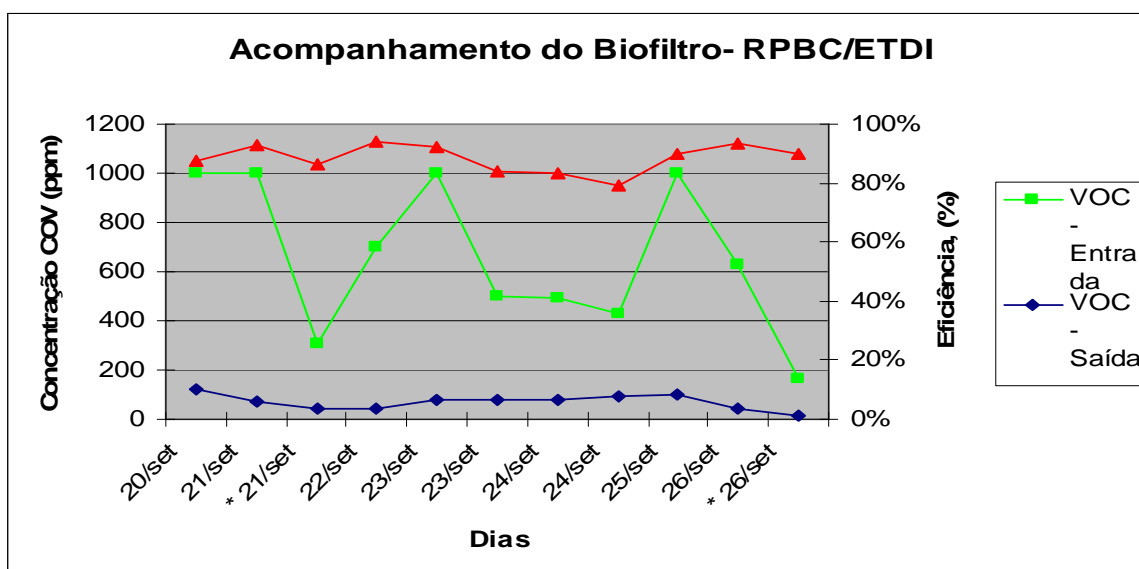
Determinação Gráfica da capacidade máxima de Eliminação do Leito – para sistema ascendentes e descendentes.



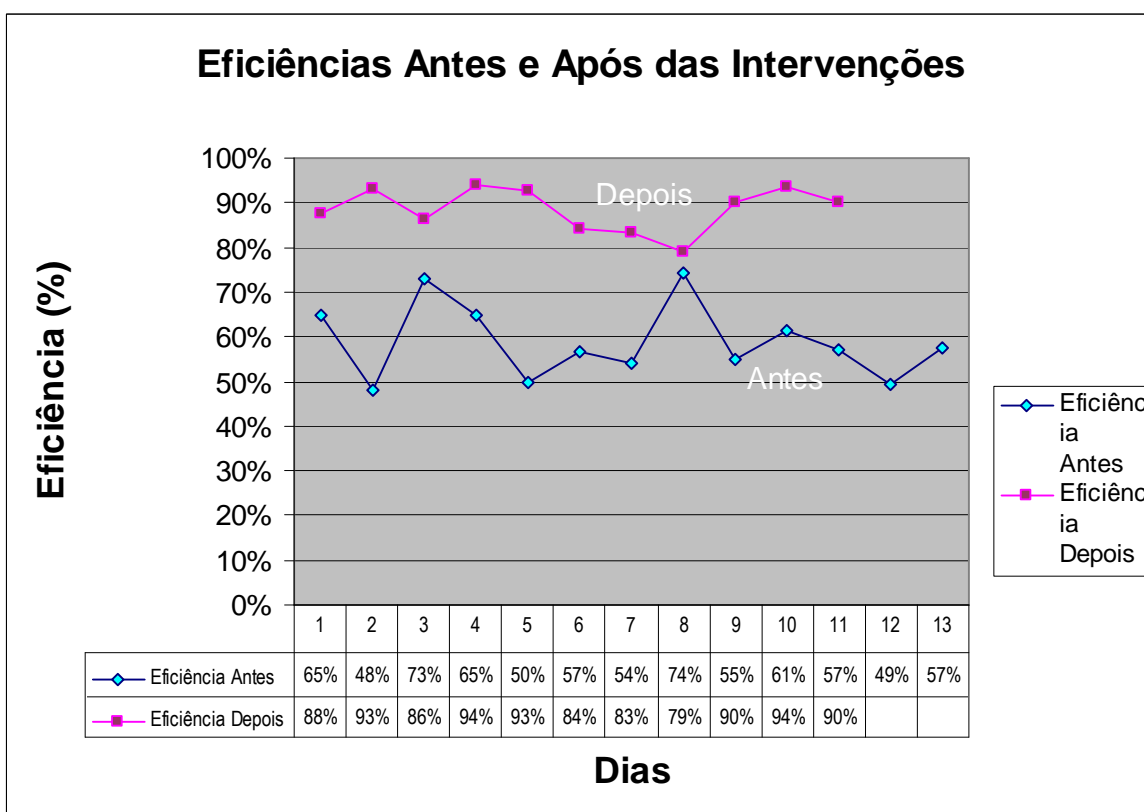
### 1.1 – Biofiltro Industrial –Biotratamento COV antes das intervenções



## 1.2 Escalada porte industrial – Biotratamento COV após intervenções (máx. 94%)



### 1.3 - Escalada porte industrial – Biotratamento COV antes/após intervenções



## 5 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA BIOFILTRAÇÃO

### 5.1 Análise quanto aos parâmetros operacionais

**DESEMPENHO:** Eficiente no tratamento de correntes gasosas, capaz de depurar até 95% COV e 100 % do H<sub>2</sub>S, *simultaneamente e em tempo real* , em concentrações de até 1000ppmv de COV, e 100 ppmv de H<sub>2</sub>S segundo faixa testada.;

**MEIO AMBIENTE:** Não gera resíduos sólidos em pequeno horizonte de tempo. A previsão de reposição do leito é de até 5 anos. O leito exausto torna-se compostagem para aditivo em jardins e hortos. Baixo nível de ruído. Sistema ambientalmente bem equacionado;

**CAPACIDADE:** Depuração de 17 g/m<sup>3</sup> leito.h COV *em ambos* os sistemas testados (com fluxo ascendente e descendente);

**ROBUSTEZ:** Baixa influência temperatura ambiente e alta eficiência durante o inverno da região Sul onde se observou mínima de -2 °C durante 2 noites. Observada retomada eficiência inicial de 94% após 4 meses ciclo de distúrbios operacionais;

**SEGURANÇA:** Houve 2 episódios de detecção mínima de explosividade > de 8 %, em toda a campanha de testes. Depurou até 89% de BTX do gás ar contaminado, na avaliação da corrida não otimizada, onde o rendimento global foi de 76 %.

**ECONOMIA DE RECURSOS NATURAIS:** Baixo consumo de EE com 10 Hp na vazão máxima do exaustor e 0,5 Hp na bomba de circulação interna de água. Baixo consumo de água bruta ou de reuso com até 100 a 120 l/mês;

**REPRODUTIVIDADE:** A reprodução da escalada para a unidade Industrial da RPBC apresentou resultados comparáveis às Unidades-Piloto com até 94 % de depuração de COV e 99 % de H<sub>2</sub>S;

**BAIXO CUSTO:** Custo Total de Implantação, operação e manutenção equivalentes a no máximo 20 % dos demais procesos para eficiências globais comparáveis;

**EFICIÊNCIA:** Redução da intensidade odorante em (odor /m<sup>3</sup> de gás) de 81% quando a depuração pontual de COV foi de 76%. Diminuição de 22% da hedonicidade (percepção de incômodo causado pelo odor). Melhoramento do Caracter do Odor de óleo queimado para borracha e plástico, segundo avaliação olfatométrica.

## 6 CONCLUSÕES

A técnica de biofiltração se mostrou eficiente e robusta no tratamento de emissões de ETDI de refinarias de petróleo e com escalada de desempenho positivo para os parâmetros testados e também foi efetiva no tratamento e supressão de odores industriais caracterizados pela presença de gases derivados de enxofre na área industrial.

A técnica se mostrou de fácil controle, baixa manutenção e boa inércia biológica ou robustez de desempenho.



## REFERÊNCIAS

Higuchi, T. **The Trend of Odor Control Techniques in Japan**. Ritsumeikan University.

Torkian, A., Dehghanzadeh, R., Hakimjavadi, M., **Biodegradation of aromatic hydrocarbons in a compost biofilter**. 2003, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78:795-801  
**(meio filtrante orgânico)**

MARLENE SOARES, **APLICAÇÃO DA BIOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE VAPORES DE GASOLINA**, CURITIBA, 2006, Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutor no curso de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos - Área de Concentração Saúde Humana e Animal, da Universidade Federal do Paraná.

LESON, G. & WINER, A. M., (1991), *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1045-1054.

KAMPBELL, H., WILSON, T., READ, W. & STOCKSDALE, T., (1987), *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, 37, 1236-1240.

JÄGER, B. & JAGER, J., (1978), *Müll und Abfall*, 2, 48-54.

THISTLETHWAYTE, D. K. B., HARDWICK, B. & GOLEB, E. E., (1973), *Chimie Ind.*, 106, 795-801.

HARTMANN, H., (1977), *Stuttg. Ber. Siedlungswasserwirtsch*, 59, 3-19.

CERNUSCHI, S. & TORRETTA, V., (1996), *Ingegneria Ambientale*, 25, 248-264.

WEBER, F. J. & HARTMANS, S. In: Dragt, A. J. & van Ham, J. eds., (1992), *Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies*, Amsterdam, Elsevier Science Publ., pp. 125-130.

SWANSON, W. J. & LOEHER, R. C., (1997), *J. Environ. Eng.*, 123, 538-546.

ALFANI, F., CANTARELLA, L., GALLIFUOCO, A. & CANTARELLA, M., (1990), *Acqua-Aria*, 10, 877-884.

LESON, G. & SMITH, B. J., (1997), *J. Environ. Eng.* 123, 556-563.

EITNER, E., (1989), *VDI-Berichte* 735, 191-214.

OTTENGRAF, S. P. P., MEESTERS, J. J. P., VAN DEN OEVER, A. H. C. &

ROZEMA, H. R., (1986), *Bioproc. Eng.*, 1, 61-69.

BOHN, H. L., (1993), *86<sup>th</sup> Annual Meeting of Air & Waste Manag. Assoc.*, Denver, CO.

OTTENGRAF, S. P. P. In: Rehm, H. J. & Reed, G. eds., (1986), *Biotechnology*, Weinheim, VCH, Vol. 8, pp. 425-452.

MONOD, J., (1949), *Ann. Rev. Microbiol.*, 3, 371-394.

OTTENGRAF, S. P. P. & VAN DEN OEVER, A., (1986), *Biotechnol. Bioeng.* 19, 1411-1417.

MARSH, R., (1992), *Instn. Of Chem. Engrs.*, 3, 13.1-13.14.

SABO, F., MOTZ, U. & FISCHER, K., (1993), *86<sup>th</sup> Annual Meeting of Air & Waste Manage. Assoc.*, Denver, CO.

DEVINNY, J. S. & HODGE, D. S., (1995), *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45, 125-131.

BOHN, H. L., (1992), *Chem. Eng. Progr.* 88(4), 34-40.

OTTENGRAF, S. P. P. & DIKS, R. M. M. In: Dragt, A. J. & van Ham, J. eds., (1992), *Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies*, Amsterdam, Elsevier Science Publ., pp. 17-31.

- DRAGT, A. J. & OTTENGRAF, S. P. P., (1987), *Conf. on Advanced Technology and Biotechnology for the Environmental Protection*, Siracusa (Itália), SIBA-ISER, pp. 243-258.
- DESHUSSES, M. A., (1997), *J. Environ. Eng.*, 123, 563-568.
- TRENTINI, I. & VISMARA, R., (1998), *Biologi Italiani*, 28(1), 16-26.
- TOGNA, A. P. & FRISH, S., (1993), *86<sup>th</sup> Annual Meeting of the A&WMA*, Denver, CO.
- BENEDUSI, L., CARETTA, G., COLLIVIGNARELLI, C., DACARRO, C., DEL FRATE, G. & RIGANTI, V., (1993), *Ingegneria Ambientale*, 22, 271-284.
- ERGAS, S. J., KINNEY, K., FULLER, M. E. & SCOW, K. M., (1994), *Bio.Bioeng.* 44, 1048-1054.
- OTTENGRAF, S. P. P. & VAN DEN OEVER, A. H. C., (1983), *Biot. Bioeng.*, 25, 3089-3102.
- KOSKY, K. F. & NEFF, C. R., (1988), *NWWA/API Conf. Petrol. HC & Organic Chem. in Ground Water*, Houston, TX, 9-11 novembro 1988.
- VAN LANGENHOVE, H., WUYTS, E. & SCHAMP, N., (1986), *Wat. Res.*, 20, 1471-1476.
- KYEOUNG-SUK, C., MITSUYO, H. & MAKOTO, S., (1992), *Appl. Envi. Microbiol.*, 58, 1183-1189.
- RODHE, L., THYSELIUS, L. & BERGLUNG, U., (1988), "Biofilters for odour Reduction – installation and evaluation", Uppsala, Sweden, Report 76
- PEARSON, C. C., PHILLIPS, V. R., GREEN, G. & SCOTFORD, I. M. In: Dragt, A. J. & van Ham, J. eds., (1992), *Biotechniques for air pollution abatement and odour control Policies*, Amsterdam, Elsevier Science Publ., pp. 245-254.
- TORRETTA, V., (1996), *Ingegneria Ambientale*, 25, 379-389.
- BLITZ, J. L. & ELVIDGE, A. F., (1992), *Environmental Protection Bulletin*, 16, 3-6.
- AZEVEDO, M. A., publicação pública, (2001)

Melo, G. Jr., Departamento de Geologia da UFRN, (2005).

OLIVEIRA, A.I.A., Associação Brasileira dos Advogados Ambientalistas – ABAA, (2005).

CONVERTI, A., ZILLI, M., Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo “G.B. Bonino”, Università degli Studi di Genova; IT, (2005);

GONÇALVES, M S C, “Estudos de Biodegradação de COV’S e Aplicação na Torre Biológica de Pratos”, Universidade do Minho, 2004.

CANÇADO, E. J. D, et Al, “Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica”, J. Bras. Pneumol. v.32, supl.2, São Paulo, maio 2006.

ELSON, D. M., Atmospheric Pollution:A global problem, 2 Ed.Oxford:Blackwell;1992. p.3.

WU, G., CONTI, B., et al *A High performance biofilter for VOC Emission Control*, J.Air & Waste Manage. Assoc. 49:185-192, local e editora, 1999.

LISBOA, H M.L., Belli, P. Fº, Schirmer, W. N., “Gestão de Odores Na Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto”, UFSC, Florianópolis, maio 2005.

BROWNING, J.B. “Union Carbide: Disaster at Bhopal”,UCC–Health, Safety and Environ. Programs, 1993.

REIS, N.C. Jr, “Poluição do Ar”, Depart. de Engenheiro Amb., UFES.Pereira, L.A.A.,USP–Fac.de Méd., 1999.

DUBOSE, D.A. *et al.* Response of Portable VOC Analyzers to Chemical Mixtures. U.S. Environmental EPA - Research Triangle Park, NC. Publication No.EPA 600/2-81-110. Sept 1981.

Handbook of Hazardous Materials: Fire, Safety, Health. Alliance of American Insurers. Schaumberg, IL. 1983.

LOGAN WP. Mortality in London fog incident. Lancet. 1953; 1(7):336-8.

SALDIVA PH, Pope CA 3rd, Schwartz J, Dockery DW, Lichtenfels AJ, Salge JM, et al. Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in Sao Paulo, Brazil. Arch Environ Health. 1995; 50(2):159-63.

BRUNEKREEF B, Holgate, ST. Air pollution and health. *Lancet*. 2002; 360(9341):1233-42.

SCHWARTZ J, Dockery DW. Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentrations. *Am Rev Respir Dis*. 1992; 145(3):600-4.

BRAGA AL, Zanobetti A, Schwartz J. The lag structure between particulate air pollution and respiratory and cardiovascular deaths in 10 US cities. *J Occup Environ Med*. 2001;43(11):927-33. Miraglia, SG El

KHOURI. Análise do impacto do consumo de diferentes combustíveis na incidência de mortalidade por doenças respiratórias no Município de São Paulo [dissertação]. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo; 1997.

LIN CA, Martins MA, Farhat SC, Pope CA 3rd, Conceicao GM, Anastacio VM, et al. Air pollution and respiratory illness of children in Sao Paulo, Brazil. *Paed. Perinat Epidemiol*. 1999;13(4):475-88.

BRAGA ALF, Conceição GMS, Pereira LAA, Kishi H, Pereira JCR, Andrade MF, et al. Air pollution and pediatric respiratory hospital admissions in Sao Paulo, Brazil. *J Environ Med*. 1999; 1:95-102.

BRAGA AL, Saldiva PH, Pereira LA, Menezes JJ, Conceicao GM, Lin CA, et al. Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in SP, Brazil. *Paed. Pulmonol*. 2001;31(2):106-13.

MARTINS LC, Latorre Mdo R, Saldiva PH, Braga AL. Air pollution and emergency room visits due to chronic lower respiratory diseases in the elderly: an ecological time-series study in SP, Brazil. *J Occup Environ Med*. 2002; 44(7):622-7.

DOCKERY DW, Cunningham J, Damokosh AI, Neas LM, Spengler JD, Koutrakis P, et al. Health effects of acid aerosols on North American children: respiratory symptoms. *Environ Health Perspect*. 1996;104(5):500-5.

MCDONNELL WF, Abbey DE, Nishino N, Lebowitz MD. Long-term ambient ozone concentration and the incidence of asthma in nonsmoking adults: the AHSMOG Study. *Environ Res*. 1999; 80(2 Pt 1):110-21.

American Thoracic Society. What constitutes an adverse health effect of air pollution? Official statement of the American Thoracic Society. *Am J Respir Crit Care Med*. 2000; 161(2 Pt 1):665-73.

ARBEX MA, Cançado JED, Pereira LAA, Braga ALF, Saldiva PHN. Queima de biomassa e suas repercussões sobre a saúde. *J Bras Pneumol*. 2004; 30(2):158-75.

ANDERSON HR. Chronic lung disease in the Papua New Guinea highlands. *Thorax*. 1979; 34(5):647-53.

SMITH KR, Samet, JM, Romieu I, Bruce N. Indoor air pollution in developing countries and acute lower respiratory infections in children. *Thorax*. 2000; 55(6):518-32.

HOUTMEYERS E, Gosselink R, Gayan-Ramirez G, Decramer M. Regulation of mucociliary clearance in health and disease. *Eur Respir J*. 1999; 13(5):1177-88. Comment in: *Eur Respir J*. 1999; 13(5):949-50.

HAJAT S, Haines A, Goubet AS, Atkinson RW, Anderson HR. Association of air pollution with daily GP consultations for asthma and lower respiratory conditions in London. *Thorax*. 1999; 54(7):597-605.

GHARAIBEH NS. Effects of indoor air pollution on lung function of primary school children in Jordan. *Ann Trop Paediatr*. 1996;16(2):97-102.

BOY E, Bruce N, Delgado H. Birth weight and exposure to kitchen wood smoke during pregnancy in rural Guatemala. *Environ Health Perspect*. 2002; 110(1):109-14.

TAN WC, Qiu D, Liam BL, Ng TP, Lee SH, van Eeden SF, et al. The human bone marrow response to acute air pollution caused by forest fires. *Am J Respir Crit Care Med*. 2000; 161(4 Pt 1):1213-7.

ARBEX MA, Bohm GM, Saldiva PH, Conceicao GM, Pope AC 3rd, Braga AL. Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy. *J Air Waste Manag Assoc*. 2000; 50(10):1745-9.

BROOK RD, Franklin B, Cascio W, et al. Air Pollution and Cardiovascular Disease. AHA Scientific Statement. *Circulation* 2004; 109:2655-71

CLANCY L, Goodman P, Sinclair H, Dockery DW. Effect of air-pollution control on death rates in Dublin, Ireland: an intervention study. *Lancet*. 2002;360(9341):1210-4. Comment in: *Lancet*. 2002;360(9341):1184-5.

FREITAS, Clarice, BREMNER, Stephen A, GOUVEIA, Nelson *et al.* Hospital admissions and mortality: association with air pollution in São Paulo, Brazil, 1993 to 1997. *Rev. Saúde Pública*. [online]. 2004 vol. 38, no. 6 [cited 2006-10-25], pp. 751-757.

ZAHODIAKIN, P., Puzzling out the new clean air act. *Chem. Eng.* 97:24., 1995.

LILIAMTIS, T. B., Mancuso, P.C.S., *Saúde e Sociedade*, V12, nº2 ago/dez 2002.

AICHe's - CWRT Updates Guide to Control and Prevention of VOC and HAP Emissions, 1993.

OSHA – Method nº PV2120 – Volatile Organic Compounds in Air. ANEXOS – OSHA – Method PV 2126 – VOC sampling