



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

VI-023 – AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE PARA EMISSÃO DE ODORES E COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DAS LAGOAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Henrique de Melo Lisboa(1)

Prof. do ENS/UFSC; Eng. Civil pela UFSC (1980); Especialização em Hidrologia pela Escola de Hidrologia e Recursos Hidráulicos - Madrid (1981); Mestre em Meteorologia - USP (1986); DEA em Química da Poluição Atmosférica e Física do Meio-ambiente pela Université Paris VII (1993); Doutorado em Poluição Atmosférica pela Université de Pau/Ecole des Mines d'Alès (França, 1996).

Waldir Nagel Schirmer

Engº Químico graduado pela Universidade Federal de Santa Catarina (1998/1). Especialista em Marketing Empresarial pela Fundação Getúlio Vargas (2001). Mestrando em Eng. Ambiental pela UFSC (2002).

Endereço⁽¹⁾: Rua Itabira, 335, Bairro Itacorubi, Florianópolis, SC. CEP.: 88034-460-Brasil. Fone (48) 3319597 (R.206) Fax: (048) 331-9823

E-MAIL: hlisboa@ens.ufsc.br

RESUMO

Estações de tratamento de águas residuais figuram dentre as principais fontes antropogênicas de odores uma vez que, mesmo se bem projetadas, sempre geram odores como subproduto no processo de tratamento. Com o aumento da consciência pública, as reclamações aos órgãos municipais tornaram-se freqüentes, fazendo com que hoje o tratamento de odores seja abordado juntamente com o tratamento de esgotos. Os aspectos de qualificação e quantificação dos odores são abordados neste trabalho tendo-se por base medidas físico-químicas clássicas bem como análise olfatométrica a partir de gases emitidos das lagoas de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. A análise olfatométrica (medida de odores) baseia-se na importância das mucosas olfativas do homem como os únicos captores disponíveis para a avaliação dos incômodos odorantes. As avaliações qualitativas e quantitativas das emissões constituem-se importantes instrumentos durante o processo de tomada de decisão no que diz respeito à escolha da técnica mais apropriada para o seu tratamento. Os gases abordados neste trabalho compreendem tanto inorgânicos (H_2S e NH_3) quanto orgânicos voláteis (COV), todos eles marcados por um forte caráter odorante. A estação de tratamento da refinaria em questão possui cinco lagoas de tratamento de efluentes. Cada uma delas teve seu efluente avaliado. A lagoa identificada como mais odorante apresentaria, simultaneamente, o maior número de picos de compostos orgânicos (e em maior quantidade) no cromatograma, bem como as maiores concentrações de H_2S e NH_3 . A lagoa assim identificada foi a de equalização, tanto pela análise olfatométrica quanto pela físico-química, visto ser esta a primeira lagoa e, portanto, a que apresenta maior carga residual oriunda dos despejos da refinaria.

PALAVRAS-CHAVE: COV, odor, poluição atmosférica, petróleo, estação de tratamento.

INTRODUÇÃO

Numa estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo, várias são as operações relacionadas às emissões de compostos odorantes. Estes compostos constituem substâncias orgânicas e inorgânicas das mais variadas famílias e funções químicas. Além da questão do odor, alguns destes compostos são altamente tóxicos ou carcinogênicos, tais como benzeno, tolueno e xileno e sua exposição prolongada pode acarretar sérios danos à saúde humana. Daí a importância em se determinar quais as principais fontes e em que proporções estas contribuem para o lançamentos de seus gases para a atmosfera. Através do efluente líquido de cada lagoa, pode-se determinar qual delas

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

Tendo em vista a maior ou menor suscetibilidade de cada lagoa para emissão odorante, foi aplicado neste trabalho o estudo de Tan (1990, citado por Belli Filho, 1995) voltado à análise da potencialidade de produção de odor a partir de águas residuais. Eles definiram o *potencial odorante* como a quantidade de substâncias odorantes que podem ser volatilizadas por metro cúbico da solução por unidade de tempo. Este método pode ser aplicado quando não é possível fazer medidas diretamente a partir do meio. Mesmo assim, pode-se ter uma boa idéia da situação real. O método baseia-se na extração dos compostos odorantes por degaseificação forçada (borbulhamento) tendo como resultado a transferência de massa (partição) da substância da fase líquida à gasosa. A concentração odorante é função do tempo e segue um modelo de primeira ordem (Equação 1):

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad \text{Equação (1)}$$

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

k: constante de volatilização

A integração da Equação (1) dá a concentração em função do tempo (Equação 2):

$$C = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{Equação (2)}$$

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

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

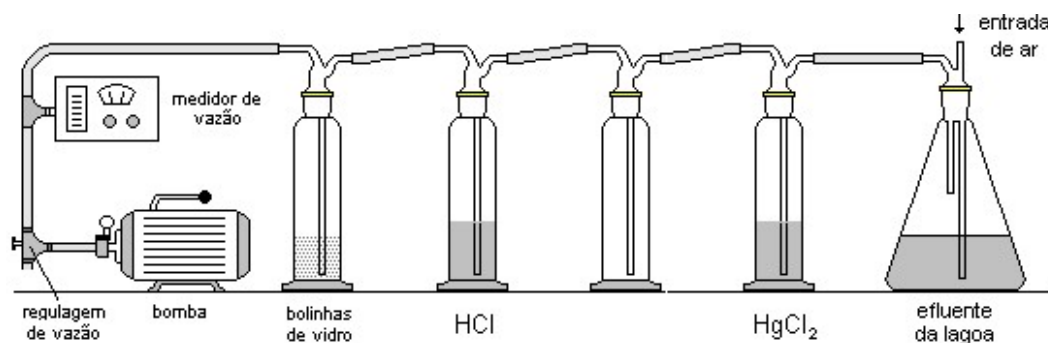
O presente trabalho pretende identificar, na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo, a fonte (lagoa) mais suscetível à emissão de odores. As substâncias avaliadas incluem tanto compostos sulfurados e nitrogenados quanto compostos orgânicos voláteis.

MATERIAIS E MÉTODOS

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA POR ABSORÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE SULFURADOS E NITROGENADOS DAS LAGOAS

Para determinação dos compostos gás sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3), foi utilizada a técnica de absorção destes gases (borbulhamento) em soluções aquosas de $HgCl_2$ (por apresentar boa reatividade com compostos de enxofre) e HCl 0,1N, respectivamente. A Figura 1 apresenta o trem de amostragem para a coleta de gás sulfídrico e amônia.

Figura 1: Esquema da amostragem para a coleta de gás sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3).



A quantificação do H₂S é obtida através da determinação da massa do precipitado formado, enquanto que o NH₃ é analisado com destilação expresso em equivalentes de NH₄⁺. Foi instalada uma bomba à jusante do sistema, de modo permitir a sucção dos gases e sua passagem através do mesmo. O frasco vazio entre as soluções evita a contaminação das mesmas em caso de refluxo e o frasco com bolinhas de vidro serve para proteger a bomba, em caso de refluxo e também para retenção da umidade. A vazão do sistema foi determinada através do calibrador eletrônico DC-Lite da marca Drycal que tem pistão com o mínimo de fricção e sensor foto-óptico primário de modo a proporcionar exatidão nas leituras de vazão. A bomba (da marca Fisatom) utilizada na sucção do ar através do sistema tem a seguinte especificação:

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

A leitura da vazão de amostragem foi feita várias vezes ao longo do tempo total de amostragem: no início (até acertar a vazão desejada), na metade do tempo pré-estabelecido para a amostragem, e no fim (estas duas últimas medidas afim de verificar a constância na vazão proporcionada pela bomba). A taxa medida ao final da amostragem deve estar de acordo com a medida no início com um desvio máximo de 10%. Os parâmetros de amostragem foram os seguintes:

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

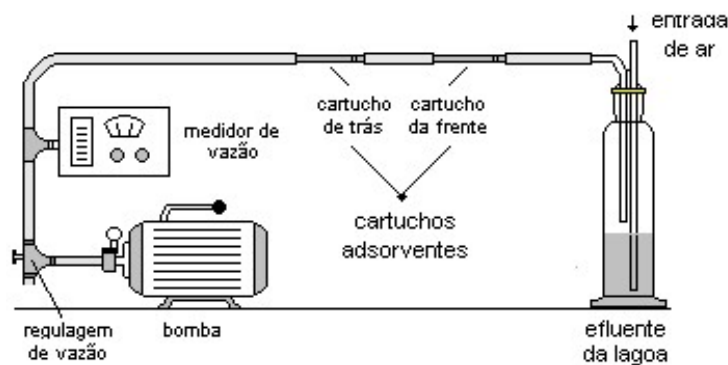
Foram realizadas 5 corridas sob estas condições (uma para cada amostra da lagoa). As amostras dos efluentes de cada lagoa foram coletadas em garrafas de vidro de modo a não haver "headspace" acima do nível do líquido. Segundo Schiffman (2001), estas amostras devem ser refrigeradas, de modo a impedir o aquecimento do líquido e conseqüentemente algum escape dos seus gases antes da análise propriamente dita.

O procedimento de análise do H₂S pode ser dividido em 4 etapas: coleta, filtração, secagem e pesagem do precipitado. As membranas utilizadas na filtração dos sulfetos foram inicialmente secas na estufa a 60 °C durante 15 minutos. Após a filtragem do precipitado, voltaram para a estufa onde permaneceram a 100 °C durante 30 min. Uma vez determinada a massa do precipitado, foi utilizada a equação BV para o cálculo da concentração do gás sulfídrico. A quantificação da amônia (NH₃) pode ser realizada com destilação expressa em equivalentes de NH₄⁺ (seguido de titulação com H₂SO₄) ou ainda pela técnica da colorimetria (medida no espectrofotômetro) em caso de baixas concentrações de NH₃ e, portanto, não identificáveis pela destilação.

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA POR ADSORÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DAS LAGOAS

Neste caso, a pré-concentração dos gases é realizada pelo método da adsorção, que consiste em passar um volume conhecido de um gás através de cartuchos (tubos de aço inox ou quartzo) preenchidos com substâncias adsorventes próprias aos produtos orgânicos (neste caso, o adsorvente utilizado foi o Carbotrap). A Figura 2 mostra o esquema de amostragem de COV a partir do efluente de cada lagoa.

Figura 2: Esquema para amostragem de COV.



A bomba usada na aspiração dos compostos através do cartucho bem como o calibrador eletrônico têm a mesma especificação da usada no teste de borbulhamento (absorção). A vazão de aspiração neste caso foi de 70 mL/min durante 1h, coletando, assim, um total de 4200 mL de ar. A amostragem dá-se segundo o sistema de "cartuchos secundários", sugerido pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA). Este modo de amostragem conta com dois leitos adsorventes. Em caso de saturação do primeiro cartucho, os compostos são retidos pelo segundo, de modo que nada escape, assegurando assim a validade de um processo de quantificação.

Após a amostragem sobre os cartuchos adsorventes, os mesmos são embrulhados com papel de alumínio e armazenados em recipiente contendo gelo até o momento das análises. A temperatura baixa evita que analitos coletados escapem dos adsorventes. A análise é feita com o sistema DTA (dessorção térmica automática) - CG (cromatografia gasosa) - EM (espectrometria de massa) que fornece o cromatograma referente a cada cartucho amostrado. Antes da amostragem, os cartuchos devem ser condicionados no ATD de modo a eliminar todo o traço de composto que possa eventualmente haver no leito adsorvente.

A espectrometria de massa tem por finalidade identificar os compostos de uma amostra após obtenção do espectro de massas. Os parâmetros utilizados foram: Mass range = 35-150; Seconds/Scan = 1000 e tempo de aquisição = 39 minutos. O cromatógrafo gasoso tem como propósito separar individualmente os compostos dessorvidos no DTA através de uma coluna cromatográfica. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C, sendo esta temperatura mantida por 5 min. Após este período o forno foi aquecido até 280 °C e mantido por 5 minutos, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, totalizando um tempo de corrida igual a 35 minutos.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA: AVALIAÇÃO DE SULFURADOS E NITROGENADOS

As concentrações de H₂S verificadas por lagoa pelo método do borbulhamento são apresentadas na Tabela 1. Os valores das concentrações foram obtidos a partir de suas respectivas massas de precipitado.

Tabela 1: Concentração de H₂S por lagoa.

Lagoa	Concentração de H ₂ S (mg/m ³)
LE	25,583
LEA	2,454
LFA 1	0,330
LMC 1	1,245
LMC 2	1,920

As concentrações de NH₃ não puderam ser detectadas pelo método do nitrogênio amoniacal de destilação. Foram então submetidas ao método colorimétrico de Nessler, onde são analisadas no espectrofotômetro-UV (Varian modelo Cary 1E). Os valores encontrados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração de NH₃ por lagoa.

Lagoa	Concentração de NH ₃ (mg/m ³)
LE	5,10
LEA	2,00
LFA 1	0,63
LMC 1	Não identificado
LMC 2	0,10

A razão pela qual o NH₃ da lagoa LMC1 não pôde ser detectado pelo nitrogênio amoniacal de destilação deve-se provavelmente pelo pequeno tempo de borbulhamento (1h), o que acabou propiciando um baixo desprendimento deste gás e, conseqüentemente, baixa absorção por parte do HCl.

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

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA: AVALIAÇÃO DE SULFURADOS E NITROGENADOS

Das cinco lagoas avaliadas em laboratório sob tais condições, a lagoa de equalização – LE (primeira lagoa) foi a que sem dúvida emitiu um maior número de hidrocarbonetos e com picos cromatográficos bem mais representativos que os das demais lagoas, provavelmente devido à sua elevada carga orgânica residual. O teste ratifica a lagoa de equalização como a mais contaminada e, portanto, mais passível de emitir odores (a exemplo do que ocorreu na análise por absorção).

CONCLUSÕES

A escolha do adsorvente é imprescindível numa amostragem desta natureza, uma vez que a afinidade entre adsorbato e adsorvente é fundamental para uma boa caracterização da composição do efluente. Neste caso, o Carbotrap mostrou-se altamente eficaz uma vez que reteve uma elevada variedade de compostos mesmos em concentrações bastante baixas. O volume de 4200 mL de ar coletado em cada cartucho já havia sido avaliado em trabalhos anteriores. Este volume garante uma boa quantidade de compostos retidos, cada um com elevada concentração, o que é imprescindível num processo de quantificação (caso desejado).

O resultado do teste da adsorção foi coerente com a análise por absorção, que identificou a lagoa de equalização (LE) como a mais potencialmente odorante. Pelo fato de ser a primeira lagoa da estação, a LE apresentou maior quantidade de contaminantes, devido a sua elevada carga residual oriunda dos despejos da refinaria. E maior concentração de H₂S e hidrocarbonetos implica de fato em maior possibilidade de emitir odores. É importante salientar que, "potencialmente mais odorante" não significa ser "a mais odorante", uma vez que fatores como agitação por aeração (turbilhonamento), temperatura elevada do efluente, pH fora da faixa ideal, etc. podem fazer de outra lagoa (que não a LE) a mais odorante se fatores como estes estiverem colaborando para o desprendimento dos gases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BELLI, P. e LISBOA, H. M. Avaliação de emissões odorantes. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, volume 3, número 03, 86-106, 1998.

2. DE MELO LISBOA, H. Contribution à la mise en oeuvre et à la validation de modèles de dispersion atmosphérique applicables aux composés odorants. Tese de doutorado. Ecole des Mines d'Alès, 1996.
3. LE CLOIREC, P. AND FANLO, J. L. Traitement des odeurs et désodorisation industrielle. Innovation 128, Paris, 1991.
4. US-EPA. "Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes." Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Method TO-17, 1997.
5. BELLI FILHO, P. Stockage et odeurs des déjections animales cas du Lisier de porc. Rennes (France). Tese de doutorado – École Nationale Supérieure de Chimie, Univ. de Rennes, France. 1995.
6. SCHIFFMAN, S. S.; Bennett, J. L.; Raymer, J. H. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. Elsevier Science: Agricultural and forest Meteorology; 108, 213-240; 2001.