

**XI SILUBESA*****Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental***

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

VI-025 - METODOLOGIA PARA AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS ORIGINADOS PELOS PROCESSOS DE REFINO 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).

Paulo Belli Filho

Doutorado em Gestão Ambiental da Suinocultura pela Ecole de Chimie de Rennes, França. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. Florianópolis, SC, Brasil.

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).

Ana Cristina Silva Muniz

Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela UFPB. Professora do Depto. de Engª Química da Univ. Federal de Campina Grande (DEQ/UFCG). Doutoranda em Engenharia Ambiental pela UFSC.

Gersina Nobre da R. C. Junior

Engenheira sanitaria pela Universidade Federal de Mato Grosso. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

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

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são definidos como compostos orgânicos que tem alta pressão de vapor e são facilmente vaporizados em condição de temperatura ambiente e pressão com pontos de ebulição, aproximadamente, de 50°C a 260°C. O termo composto orgânico volátil é usado para descrever praticamente todas as substâncias orgânicas em fase vapor, com exceção do metano. Este trabalho desenvolve metodologias para amostragem de COV e compostos odorantes. Neste caso, a amostragem é feita sobre cartuchos contendo adsorventes específicos para estes compostos (Carbotrap, Tenax, ou outros). A análise é, então, feita com o sistema ATD (Dessorção Térmica Automática) - CG (Cromatografia Gasosa) - EM (Espectrometria de Massa). O local escolhido para amostragem de COV foi a lagoa de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo, devido ser este um local fortemente marcado pela presença de COV e demais compostos odorantes. Os cromatogramas obtidos da análise dos cartuchos mostraram vários picos, a maioria hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (cadeia molecular de C₅ a C₁₃).

PALAVRAS-CHAVE: COV, odor, poluição atmosférica, adsorção, absorção.

INTRODUÇÃO

Diversas são as operações antrópicas relacionadas às emissões de compostos orgânicos voláteis (COV). As emissões ligadas aos automóveis e ao refino de petróleo (respectivamente fontes móvel e fixa), por exemplo, estão associadas à emissão de várias substâncias orgânicas na atmosfera. O mesmo acontece durante as operações de estocagem e transferência de produtos petroleiros, e nas estações de tratamento de efluentes oriundos destes processos (principalmente as lagoas de tratamento). Os hidrocarbonetos, também pertencentes aos COV, têm um papel importante nos processos físico-químicos da troposfera, contribuindo para a formação de ozônio e outros oxidantes fotoquímicos. Porém, alguns deles são altamente tóxicos ou carcinogênicos, tais como benzeno, tolueno e xileno e sua exposição prolongada pode acarretar sérios danos à saúde humana.

Quando se trata de encontrar alternativas de controle, busca-se identificar a substância ou composto causador do odor. Uma forma de quantificar o impacto sensitivo do mesmo tem por base procedimentos analíticos. Estes procedimentos permitem identificar (e quantificar), por análises físico-químicas, os compostos causadores (e contribuidores) para um mau cheiro e mesmo toxicidade do meio ocupacional. A amostragem através de técnicas apropriadas a estes compostos orgânicos com posterior análise pelo sistema cromatografia gasosa (CG), espectrometria de massas (EM) e dessorção térmica automática (DTA) tem sido a metodologia mais indicada para medidas das concentrações de COV em aplicações para o controle da poluição atmosférica envolvendo compostos desta natureza. O presente trabalho objetiva apresentar uma metodologia para amostragem de compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos durante os processos de refino do petróleo. O trabalho apresenta ainda a avaliação qualitativa por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS) dos compostos amostrados.

MATERIAIS E MÉTODOS

A utilização do método de amostragem adequado é primordial para a análise de compostos orgânicos voláteis (muitos deles altamente odorantes). A escolha de um método eficaz depende, principalmente, das características das amostras a serem analisadas. Quando a concentração do composto é elevada, a análise direta é possível sem a necessidade de concentrar as amostras. Quando os teores de um composto presente no ar são muito baixos, inferiores ao limite de detecção dos métodos analíticos tradicionais, faz-se necessária a sua concentração na amostragem. Neste trabalho, apresenta-se, num primeiro momento, a pré-concentração 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 (Carbotrap, Tenax, etc). Este volume é função da concentração do poluente no gás. Pequenas bombas manuais para aspiração de ar garantem os volumes amostrados. As vazões de aspiração são avaliadas em laboratório e foram reguladas, no caso aqui estudado, para 60 mL/min com o auxílio de um calibrador eletrônico.

O local da refinaria escolhido para as amostragens foi a estação de despejos industriais, mais especificamente a estação de tratamento de efluentes (lagoas) por ser este um local fortemente marcado por odores e portanto com altos índices de reclamação por parte dos moradores circunvizinhos a estas unidades de tratamento. Na amostragem dos COV presentes na "atmosfera" das lagoas da refinaria foram usados cartuchos (tubos de vidro e aço) preenchidos com adsorvente Tenax, sendo dois brancos, um de campo e outro de laboratório. O cartucho branco de campo é submetido às mesmas condições de transporte e armazenamento que os outros que foram amostrados, já o branco de laboratório fica guardado em um ambiente livre de contaminantes. Os cartuchos foram condicionados antes da amostragem sob as seguintes condições: temperatura do forno: 350 °C; tempo de dessorção: 20 min; fluxo de dessorção: 100 mL/min. Uma vez condicionados, os cartuchos devem ser armazenados em isopor com gelo seco até o local da coleta.

Após a coleta das amostras, os cartuchos foram embrulhados com papel de alumínio e armazenados em recipiente contendo gelo seco e transportados para o laboratório de análise. 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. A escolha dos locais das lagoas de tratamento para a amostragem teve como critério o forte odor que estes apresentavam no momento da coleta:

Local 1 - entre as lagoas de equalização aerada e mistura completa;

Local 2 - entre as lagoas facultativas aeradas.

Foi avaliado ainda a influência dos volumes amostrados (2 e 4 litros). Isso porque quanto maior o volume de ar amostrado nos cartuchos, maior deve ser a massa do composto adsorvido.

A Tabela 1 fornece as condições de amostragem, o tipo e a quantidade de adsorvente usado em cada cartucho empregado nas coletas de ar na refinaria. Nos dias de amostragem o dia estava ensolarado e a temperatura em torno dos

25 °C. As amostras foram analisadas utilizando o sistema DTA/CG/EM disponíveis no laboratório da Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O DTA tem como propósito fazer a dessorção dos compostos retidos no adsorvente.

Tabela 1: Dados dos cartuchos e condições experimentais utilizados nas coletas de ar na refinaria.

Identificação da amostra	Vazão da bomba (mL/min)	Volume de ar (L)	Tempo de coleta (min)	Adsorvente/massa (mg)	Local amostragem
Local 1A	60	2	33	Tenax/190	Local 1 (LEA/LMC)
Local 2A	63	2	32	Tenax/190	Local 2 (LFA)
Local 1B	67	4	60	Tenax/190	Local 1 (LEA/LMC)
Local 2B	77	4	52	Tenax/190	Local 2 (LFA)
BrancoCampoA	---	---	---	Tenax/95	---
BrancoLab	---	---	---	Tenax	--

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

Os cromatogramas obtidos da análise dos cartuchos mostraram vários picos, sendo que às vezes um único pico correspondeu a um ou mais compostos que foram eluídos juntos da coluna. Quando o pico é bem resolvido e com alta pureza obtêm-se um espectro de massas da substância referente àquele pico. Os espectros de massas são comparados aos espectros de compostos disponíveis no banco de dados (Nist 98 Mass Spectral - Versão 2.1 associado ao software Turbo Mass -versão 4.1.1), o qual fornece o nome do provável composto. Os brancos de campo são como os brancos de laboratório, porém são transportados para o local de monitoramento e retornam ao laboratório, acompanhando sempre os demais cartuchos. Servem para atestar a não contaminação dos adsorventes, por difusão molecular, durante todo o processo de transporte. Os cromatogramas das amostras foram comparados com os brancos em atenuações similares. As análises não mostraram a contaminação dos brancos.

Os principais compostos encontrados nas lagoas podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2: Compostos encontrados nas lagoas da refinaria.

t _{RETENÇÃO} (min)	Nome do provável composto	Fórmula molecular	t _{RETENÇÃO} (min)	Nome do provável composto	Fórmula molecular
1,51	Pentano	C ₅ H ₁₂	6,72	1,3-dimetilbenzeno	C ₈ H ₁₀
2,00	5-metil-1-hexeno	C ₇ H ₁₄	7,41	Nonano	C ₉ H ₂₀
2,44	Hexano	C ₆ H ₁₄	8,28	3,5,5-trimetil-1-hexeno	C ₉ H ₁₈
2,59	3-metilhexano	C ₇ H ₁₆	11,85	2,5,9-trimetildecano	C ₁₃ H ₂₈
3,30	2,3-dimetilhexano	C ₈ H ₁₈	12,14	Nonaldeído	C ₉ H ₁₈ O
3,54	3-metilhexano	C ₇ H ₁₆	13,80	Decanaldeído	C ₁₀ H ₂₀ O
3,77	Tolueno	C ₇ H ₈	16,47	Tridecano	C ₁₃ H ₂₆
4,46	Octano	C ₈ H ₁₈	16,58	2,5,9-trimetildecano	C ₁₃ H ₂₈

As lagoas de tratamento apresentavam um odor muito forte e desagradável durante a coleta de amostras. Trata-se de fontes de odores provenientes de uma mistura de hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e sulfurados, ácidos graxos voláteis, aldeídos, álcoois e ésteres. Os resultados mostraram que, por adsorção, foi possível identificar somente os hidrocarbonetos. Na lagoa de tratamento da refinaria foi estudado ainda o efeito do volume de ar amostrado (em volumes de 2 e 4 litros). De fato, nos cartuchos onde foram adsorvidos 4 litros de ar, a massa retida de compostos foi bem mais significativa, o que implicou num maior o pico referente a este composto (no cromatograma) e conseqüentemente melhor foi a sua resolução (esta última característica é fundamental para o processo de quantificação).

CONCLUSÕES

Para a análise físico-química os métodos de amostragens e análise foram validados para coleta de hidrocarbonetos, (conforme mostrado na tabela 2), sendo que não foi detectada (pelo menos por este método) a presença de mercaptanas e compostos nitrogenados na estação de tratamento, como era esperado. Isto porque alguns compostos sulfurados podem ser de difícil identificação em se tratando do método de amostragem adotado, principalmente quando grande quantidade de hidrocarbonetos estiver presente na amostra. Na análise físico-química por adsorção, o volume de gás retido no adsorvente é função da concentração do poluente no gás. Assim, se duplicarmos o volume amostrado, devemos encontrar o dobro da concentração verificada para o volume inicial, o que facilita a identificação (pelo tamanho do pico) de compostos de maior interesse.

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.