



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Proposta de tratamento de gases visando à redução de emissões odoríferas provenientes da reciclagem mecânica de polímeros

Autor: Daniel Souza de Almeida

Orientadora: Profa. Dra. Liliana Amaral Féris

Coorientadora: Dra. Keila Guerra Pacheco Nunes

Porto Alegre, novembro de 2021

Autor: Daniel Souza de Almeida

Proposta de tratamento de gases visando à redução de
emissões odoríferas provenientes da reciclagem
mecânica de polímeros

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientadora: Profa. Dra. Liliana Amaral Féris
Coorientadora: Dra. Keila Guerra Pacheco Nunes

Banca Examinadora:

Profa. Dra., Débora Jung Luvizetto Faccin, UFRGS

Profa. Msc., Suyanne Angie Lunelli Bachmann, IFRS

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois dele, por ele e para ele são todas as coisas. A ele seja a glória para sempre! Amém (Rm 11:36). Seu cuidado, sua fidelidade e sua graça se fizeram presentes em cada passo dessa jornada. Sua presença e seu amor deram significado e propósito a tudo.

Aos meus pais, por seu amor, apoio e confiança, sem os quais seria impossível concluir essa etapa fundamental em minha formação pessoal e profissional. Sua perseverança, comprometimento e integridade são uma referência para mim e seu suporte foi essencial nessa conquista. Para quem pensou em desistir logo nas primeiras semanas, sua confiança foi um alicerce para me fazer chegar até aqui.

À minha irmã, por seu amor, apoio e paciência ao longo desses anos de graduação. Sua presença transmitiu a segurança necessária para que eu prosseguisse diante dos desafios inerentes a um estilo de vida totalmente diferente em uma metrópole. Sua determinação, coragem e excelência são um exemplo para mim. Sua companhia me fez amadurecer em diversos aspectos.

Aos meus colegas, cuja amizade e parceria foram essenciais para que eu pudesse avançar em meio aos momentos mais exaustivos. Sem dúvida, o tempo que passamos juntos estudando, apoiando um ao outro e dando boas risadas é parte marcante dessa conquista. Posso perceber claramente o quanto evoluímos juntos, não apenas intelectualmente, mas, principalmente, como pessoas que estão aqui para fazer a diferença.

À minha orientadora e coorientadora, por seu apoio e paciência, dedicando seu tempo e energia à construção deste trabalho e compartilhando seu conhecimento e sua experiência. Suas orientações contribuíram efetivamente na consolidação e aplicação das aptidões desenvolvidas ao longo da graduação. Da mesma forma, estendo este agradecimento a todos os professores do DEQUI, por seu empenho na formação de engenheiros químicos altamente qualificados para o exercício da profissão.

Ao meu supervisor de estágio, por seu apoio, amizade e pelos conhecimentos transmitidos ao longo de quase dois anos trabalhando juntos. A experiência adquirida ao seu lado foi fundamental para meu desenvolvimento pessoal e profissional e ainda motivou a elaboração deste trabalho de conclusão. Sua confiança e seu respaldo fizeram dessa experiência parte inesquecível e inestimável da minha formação.

RESUMO

A reciclagem exerce um papel fundamental na sociedade contemporânea, tendo em vista a crescente geração de resíduos sólidos decorrente da maior demanda por produtos, os quais, muitas vezes, são rapidamente descartados. Neste sentido, destacam-se os resíduos poliméricos, em virtude da vasta utilização de materiais dessa natureza em diversas relações de consumo. Deste modo, indústrias que realizam a reciclagem de polímeros cumprem uma função socioambiental positiva. Todavia, o reprocessamento de polímeros necessita do adequado controle de emissões atmosféricas, haja vista que a fusão das matrizes poliméricas, como ocorre na reciclagem mecânica, tende a liberar uma variedade de compostos orgânicos voláteis. Esses compostos podem causar infortúnios em decorrência de sua fácil detecção pelo olfato humano, uma vez que moléculas odorantes podem gerar sensações desagradáveis ao entrarem em contato com as células receptoras do sistema olfativo. Além disso, a emissão de substâncias odoríferas que sejam perceptíveis fora da área da fonte emissora é vedada pela legislação vigente. Por conta disso, o tratamento de emissões odoríferas da reciclagem de polímeros torna-se indispensável. O referido tratamento pode ser implementado por meio de diferentes técnicas, as quais envolvem a transferência de fase dos odorantes, como na adsorção e absorção, ou sua oxidação por via térmica, química ou biológica. Neste aspecto, critérios técnicos e econômicos devem ser avaliados a fim de definir-se a tecnologia de tratamento mais apropriada a essas emissões. Em vista disso, o presente trabalho apresenta um estudo de caso de uma indústria de reciclagem de polímeros que objetiva reduzir suas emissões odoríferas, bem como um estudo bibliográfico sobre diferentes sistemas de tratamento aplicados a essa finalidade. Com isso, procurou-se identificar as alternativas adequadas, considerando-se a caracterização das emissões odoríferas da indústria em questão. Os resultados do estudo bibliográfico permitiram constatar que a opção pela absorção com água para tratar as emissões relativas ao estudo de caso, como aplicado pela indústria em questão, não constitui uma técnica efetiva, em função da baixa solubilidade dos compostos que se deseja remover. A compilação de dados de artigos científicos e a avaliação econômica realizadas indicaram que a adsorção e o tratamento biológico, com uso de surfactantes, são as alternativas de tratamento mais recomendáveis, fazendo-se necessário maior grau de detalhamento das condições operacionais aplicadas a fim de averiguar-se a relação custo-benefício e decidir qual delas é a tecnologia mais oportuna.

Palavras-chave: *emissões odoríferas, compostos orgânicos voláteis, tratamento de emissões gasosas, reciclagem de polímeros*

ABSTRACT

Recycling plays a primary role in the contemporary society, because of the increasing solid waste generation caused by the greater products demand, which are often readily discarded. In this sense, polymeric solid waste stands out, due to the large application of this material type in many consumption relations. Therefore, facilities that practice polymer recycling fulfill a positive socioenvironmental function. However, polymer reprocessing needs to count on atmospheric pollution control, because polymeric matrices melting, which occurs in mechanical recycling, tends to emit many volatile organic compounds. These compounds can cause annoyances due to their easy olfactory human detection, since odorant molecules can originate unpleasant sensations when they have contact with receptor cells of the olfactory system. In addition, emission of odorous substances that are detectable outside the source area is prohibited by the current law. Because of this, odorous emissions from polymer recycling have to be treated. This treatment can be made through different techniques, which involve odorants phase transfer, such as adsorption and absorption, or their oxidation through thermal, chemical or biological means. In this sense, it is necessary to evaluate technical and economic criteria in order to choose the most appropriate treatment technology. In this way, this work presents a case study about a polymer recycling industry that intends to reduce its odorous emissions, as well as a bibliographic study about different treatment systems that can be applied to this purpose. Thus, this work is supposed to identify the most suitable technologies considering the odorous emissions characterization of the mentioned industry. Bibliographic study allowed to verify that the application of absorption in water, which is used by the case study industry, does not constitute an effective technique, due to low solubility of the compounds intended to be removed. Scientific articles data compilation and economic assessment indicated adsorption and biological treatment with surfactants addition as the most recommendable alternatives. Nevertheless, it is necessary more operational conditions specification in order to evaluate cost-effectiveness relation and decide for the best technology between their both.

Keywords: *odorous emissions, volatile organic compounds, gas emissions treatment, polymer recycling*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de percepção de odor pelo olfato humano.....	7
Figura 2: Diagrama de blocos que representa esquematicamente a metodologia adotada na elaboração deste trabalho.	13
Figura 3: Custos de investimento das técnicas aplicáveis à remoção de COVs e seus odores de correntes gasosas, expressos em R\$/ (m^3/h)	24
Figura 4: Custos anuais de operação das técnicas aplicáveis à remoção de COVs e seus odores de correntes gasosas, expressos em R\$/ (m^3/h)	24
Figura 5: Faixas de vazão e concentração recomendadas para aplicação de diferentes sistemas de remoção de COVs.	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Empreendimentos licenciados pela FEPAM para reciclagem de polímeros no Estado do Rio Grande do Sul em 21 de julho de 2021.	3
Tabela 2: Concentração total de COVs detectados em plantas de reciclagem de PVC, PE e PP, em função dos grupos funcionais e do polímero processado.	5
Tabela 3: Toxicidade (TLV) e limite de detecção olfativa de alguns compostos orgânicos.	8
Tabela 4: Faixa de concentração de odor de acordo com a etapa do processo de reciclagem de polímeros.	9
Tabela 5: Faixas recomendadas para alguns parâmetros operacionais da biofiltração.	10
Tabela 6: Resultados obtidos a partir da aplicação de sistemas de tratamento de emissões de COVs e seus odores em trabalhos científicos.	16

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

BHT – Hidroxitolueno butilado

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos

COV – Composto orgânico volátil

EVA – Copolímero Etileno Acetato de Vinila

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler

HIPS – Poliestireno de alto impacto

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PU – Poliuretano

PVC – Poli(cloreto de vinila)

TLV – *Threshold Limit Value*

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Reciclagem de polímeros	2
2.2	Emissões de COVs a partir da reciclagem de polímeros	4
2.3	Detecção do odor associado a COVs	6
2.4	Técnicas de tratamento de emissões de COVs e seus odores	9
2.4.1	Sistemas biológicos	9
2.4.2	Adsorção	10
2.4.3	Absorção	11
2.4.4	Oxidação térmica e catalítica	12
3	Materiais e Métodos	13
4	Estudo de Caso	14
5	Resultados e Discussão	15
5.1	Análise dos dados coletados na literatura	22
5.2	Estimativa dos custos envolvidos na remoção de COVs e seus odores	23
5.3	Aplicação do levantamento de dados ao estudo de caso	25
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	27
	REFERÊNCIAS	28

1 Introdução

A reciclagem constitui um método ambientalmente adequado de destinação final de resíduos sólidos, uma vez que os processos de reciclagem agregam valor aos resíduos, permitindo sua reinserção na cadeia produtiva. Neste sentido, os materiais poliméricos merecem especial atenção, visto que têm ganhado cada vez mais espaço nas relações de consumo, em virtude de propriedades como baixa densidade e alta durabilidade (THOMPSON et al., 2009).

A reciclagem de polímeros exerce um papel fundamental na prevenção de impactos ambientais decorrentes do descarte irregular de resíduos sólidos, como proliferação de doenças, poluição da água e perda da biodiversidade (EJAZ et al., 2010). Do total de plásticos já produzidos globalmente, estima-se que cerca de 60% foram descartados em aterros e no meio ambiente, o que evidencia a necessidade do desenvolvimento e da aplicação de processos de reciclagem em larga escala (GEYER et al., 2017).

Todavia, a despeito dos benefícios ambientais associados à reciclagem de polímeros, é importante que esse processo seja realizado de forma a não causar outros passivos ambientais. Neste aspecto, destaca-se a geração de emissões odoríferas decorrentes da fusão de materiais poliméricos durante a reciclagem mecânica. Essas emissões são constituídas por compostos orgânicos voláteis (COVs), dentre os quais muitos podem causar infortúnios em decorrência do odor distintivo associado a eles. Por conta disso, faz-se necessário implementar medidas efetivas visando à remoção de COVs e seus odores liberados a partir do reprocessamento de polímeros, uma vez que a emissão de substâncias odoríferas para além dos limites do empreendimento que lhes dá origem é vedada pela legislação vigente.

Neste cenário, há diferentes técnicas de tratamento de emissões gasosas que podem ser aplicadas à remoção de COVs e seus odores, dentre as quais destacam-se: adsorção, absorção, oxidação térmica e catalítica e sistemas biológicos. No entanto, a escolha da alternativa de tratamento ideal não é trivial, haja vista que requer a avaliação de critérios técnicos e econômicos, como a caracterização das emissões que se objetiva tratar e os custos de investimento e operação envolvidos.

Diante disso, o presente trabalho aborda um estudo de caso acerca de uma indústria de reciclagem de polímeros que busca reduzir suas emissões odoríferas a partir da implementação de técnicas de tratamento disponíveis para tal finalidade. O objetivo geral do trabalho é apresentar uma proposta de tratamento de gases visando à redução de emissões odoríferas provenientes da reciclagem mecânica de polímeros. Para tanto, os objetivos específicos consistem em levantar dados de artigos científicos que averiguaram a eficiência das principais técnicas de controle de emissões odoríferas e obter estimativas dos custos associados à sua implementação. Por fim, a avaliação desses critérios permitirá identificar as alternativas recomendáveis para a redução das emissões de COVs e seus odores resultantes da reciclagem mecânica de polímeros, servindo de subsídio para a tomada de decisão de empreendimentos que lidem com essa problemática.

2 Revisão Bibliográfica

Foi realizada revisão bibliográfica com o intuito de descrever aspectos inerentes à fundamentação teórica deste trabalho, a fim de torná-lo inteligível e consistente. Neste sentido, foram definidos os tópicos que compõem essa revisão, abordando-se o processo de origem das emissões gasosas que se objetiva tratar, suas características e meios de formação, o mecanismo de detecção do odor associado a elas e as técnicas de tratamento para controle dessas emissões.

2.1 Reciclagem de polímeros

Resíduos sólidos são quaisquer materiais descartados resultantes das atividades humanas nos estados sólido e semissólido (BRASIL, 2010). O desenvolvimento socioeconômico tem levado a um aumento preocupante da geração de resíduos sólidos no planeta. Neste aspecto, destacam-se os resíduos de material polimérico, devido à crescente aplicação de plásticos em diversos setores, como na construção civil, medicina e eletrônica (HAMAD et al., 2013).

Os resíduos poliméricos são gerados em atividades industriais e após a utilização de produtos pelos consumidores. A alternativa mais recomendável para completar o ciclo de vida de polímeros é baseada em processos de reciclagem, sejam eles mecânicos ou químicos, os quais são preferíveis frente ao reaproveitamento energético (incineração). No caso da reciclagem mecânica, normalmente obtém-se novos grânulos do polímero, ao passo que a reciclagem química conduz à recuperação dos monômeros. Em virtude da contaminação por resíduos alimentícios e frações inorgânicas, resíduos poliméricos pós-consumo costumam ser mais difíceis de reciclar que aqueles de origem industrial (RAGAERT et al., 2017).

O crescimento da reciclagem como forma de destinação final de polímeros é notável. Na União Europeia, por exemplo, a reciclagem teve um aumento de 64% entre 2006 e 2014, enquanto a disposição final em aterros sofreu uma redução de 38% no mesmo período, em termos da massa total de resíduos plásticos gerados (RAGAERT et al., 2017).

Segundo a ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), em 2019 operavam no Brasil 1.083 indústrias de reciclagem de plásticos, gerando 10.162 empregos e produzindo cerca de 838.500 toneladas de resinas plásticas pós-consumo recicladas, o que representa um índice de reciclagem de 24%. Além disso, o faturamento bruto da reciclagem mecânica de plásticos em 2019 foi de R\$ 2,5 bilhões (ABIPLAST, 2021).

Segundo a FEPAM, órgão responsável pelo licenciamento ambiental em âmbito estadual no Rio Grande do Sul, há ao menos 16 empreendimentos licenciados para realizarem a reciclagem de polímeros no estado. Esses empreendimentos são listados na Tabela 1, na qual são mostrados seus respectivos municípios, capacidades de processamento e polímeros reciclados (“FEPAM - Licenciamento,” [s.d.]), de acordo com as licenças de instalação ou operação vigentes. Cabe salientar que outras empresas que realizam o reprocessamento de polímeros são licenciadas por órgãos ambientais municipais por serem de menor porte.

Tabela 1: Empreendimentos licenciados pela FEPAM para reciclagem de polímeros no Estado do Rio Grande do Sul em 21 de julho de 2021.

Razão social	Município	Capacidade (t/mês)	Polímeros
Cristiane S. da Rocha e Cia Ltda.	Estação	325	PEAD e PP
Fabício Indústria Petroquímica EIRELI	Triunfo	352	PE e PP
Fragoplast Indústria e Comércio de Materiais Plásticos Ltda.	Canoas	150	PE
Innovare Ambiental EIRELLI – ME	Anta Gorda	150	NE*
Jovir Roncaglio – EPP	Sapucaia do Sul	100	NE*
Lauro Weber & Cia Ltda.	Feliz	1.720	PEAD
Lorenzon e Lorenzini Ltda – EPP	Encantado	150	NE*
Lorenzon Plásticos Ltda.	Encantado	500	NE*
PET Flake do Brasil Ltda – EPP	Montauri	520	PET
Plasmac Indústria e Comércio de Plástico Ltda.	Caxias do Sul	80	NE*
Recoplast Recup e Com de Plast Imp Exp Ltda – EPP	Sapucaia do Sul	750	NE*
Ronaplast Ind e Com de Plásticos Ltda. – EPP	Vale Real	300	NE*
Sil Plast Indústria de Plásticos Ltda. – ME	Marau	218	PEBD
Silveira e Silveira Ltda. – ME	Torres	85,2	PET
Sul PET Plásticos Ltda.	Farroupilha	1.300	PE, PP e PET
Tomafel Indústria de Embalagens Plásticas EIRELI	Capela de Santana	376	PEBD, PEAD e PS

*NE = não especificado na licença ambiental

A reciclagem mecânica é o método mais comum aplicado ao reaproveitamento de resíduos poliméricos. O processo inclui etapas de separação, lavagem e moagem. Um dos desafios da reciclagem mecânica reside na ocorrência de degradação termomecânica do polímero durante o reprocessamento. O efeito sinérgico do calor e do cisalhamento mecânico favorece a formação de radicais em função da ruptura homolítica de ligações da cadeia carbônica (RAGAERT et al., 2017). Esse mecanismo pode resultar na liberação de compostos orgânicos voláteis (COVs), como será discutido em mais detalhes posteriormente.

O reprocessamento na reciclagem mecânica pode ser feito por extrusão, injeção, moldagem por compressão, dentre outras possibilidades. O resíduo seco e moído recebe aditivos como antioxidantes, plastificantes e cargas de reforço, a fim de melhorar-se as propriedades dos polímeros reciclados, tornando-os competitivos frente aos polímeros virgens. O emprego de aditivos pode favorecer a redução da temperatura de processo e a compatibilização entre matrizes poliméricas distintas (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Ainda assim, o reprocessamento de misturas poliméricas cuja temperatura de fusão varia em uma ampla faixa representa um importante desafio. Na reciclagem de misturas complexas, tipicamente a temperatura de processo é consideravelmente superior ao ponto de fusão de vários componentes. Isso pode levar à degradação das macromoléculas, ensejando a formação de COVs e afetando as propriedades finais do polímero reciclado. Para fins de comparação, a temperatura de processamento do PEBD varia entre 160 °C e 260 °C, ao passo que a do PET varia entre 280 °C e 320 °C (RAGAERT et al., 2017).

A extrusão é o processo mais utilizado na reciclagem mecânica. Ela pode ser usada para obtenção de um produto final, como um perfil, ou como etapa anterior a outros processos, sendo essencial para garantir a homogeneidade do polímero reciclado. Contudo, sua aplicação requer cuidados, uma vez que alguns polímeros podem apresentar um limite de ciclos de processamento. Alguns estudos apontam que o PET, por exemplo, se torna frágil após três ciclos, inviabilizando as mesmas aplicações do polímero virgem (SPINACÉ E DE PAOLI, 2005).

Em decorrência de algumas limitações da reciclagem mecânica, a reciclagem química apresenta-se como uma alternativa. Neste sentido, diferentes técnicas, como a pirólise e o craqueamento catalítico, podem ser utilizadas objetivando a conversão dos polímeros em moléculas menores que, por sua vez, são matérias-primas para a produção de diversos bens de consumo, como combustíveis e novos materiais plásticos (RAGAERT et al., 2017).

2.2 Emissões de COVs a partir da reciclagem de polímeros

Durante o processamento mecânico de polímeros, ocorre a formação e emissão de diversos compostos orgânicos voláteis (COVs). Esses compostos são caracterizados por apresentarem um ponto de ebulição normal relativamente baixo, entre 50 °C e 260 °C, aproximadamente (OMS, 1989).

A emissão de COVs causa preocupação tanto do ponto de vista ambiental como de saúde pública, haja vista que alguns deles são potencialmente tóxicos. Deste modo, é fundamental caracterizar as emissões decorrentes do processamento de polímeros, identificando-se as substâncias presentes e sua respectiva concentração (PATEL e XANTHOS, 1995).

Os compostos voláteis emitidos ao longo dos processos de extrusão e injeção podem ser monômeros, aditivos e produtos da degradação dos polímeros. Por conta disso, o conteúdo residual de monômero, a presença de aditivos no material e a temperatura de processo constituem parâmetros que efetivamente alteram a composição e a quantidade das emissões gasosas. O hidroxitolueno butilado (BHT), por exemplo, é um aditivo antioxidante que volatiliza em temperaturas superiores a 265 °C, constituindo uma provável fonte de emissão (PATEL e XANTHOS, 1995).

As características das emissões de COVs dependem, essencialmente, da natureza do material processado. Além disso, o tipo de processamento aplicado também é um fator de influência. Neste sentido, o estudo conduzido por Forrest (1995) analisou as emissões de 11 combinações distintas de processamento (moldagem por injeção, extrusão por sopro, extrusão plana, etc.) e polímero termoplástico virgem (PVC, HIPS, PEBD, PEAD, etc.). Os resultados do estudo indicaram que processos de extrusão tendem a gerar maiores quantidades de COVs que os processos de moldagem por injeção.

Com relação à influência da natureza do polímero processado, o estudo conduzido por Tsai et al. (2009) quantificou as emissões de COVs e odores a partir de 10 indústrias de reciclagem de PVC ou PE e PP localizadas em Taiwan. Especificamente em uma planta de reciclagem de PVC, foram detectados 37 COVs diferentes, sendo 16 deles compostos clorados potencialmente nocivos. Em uma linha de reciclagem de PP, foi detectada a emissão de bromometano, provavelmente gerado a partir de um aditivo retardante de chama bromado. As faixas de concentração total de COVs emitidos pelas indústrias consideradas, em função do grupo funcional e do polímero processado, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração total de COVs detectados em plantas de reciclagem de PVC, PE e PP, em função dos grupos funcionais e do polímero processado.

Polímero	Grupo funcional	Faixa de concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PVC	Compostos clorados	245 – 553
	Hidrocarbonetos	2.623 – 9.873
	Cetonas	3.772 – 15.626
	Ésteres	1.128 – 2.440
	Aldeídos	46 – 259
	Outros	78 – 113
PE	Compostos clorados	11 – 54
	Hidrocarbonetos	369 – 1.101
	Cetonas	143 – 625
	Ésteres	54 – 213
	Aldeídos	76 – 1.129
	Outros	64 – 70
PP	Compostos clorados	30 – 36
	Hidrocarbonetos	686 – 789
	Cetonas	764 – 4.909
	Ésteres	90 – 156
	Aldeídos	55 – 60
	Outros	62 – 67

Fonte: adaptado de Tsai et al. (2009)

Adicionalmente, Guillemot et al. (2017) analisaram os produtos da decomposição térmica de diferentes polímeros. Os dados coletados em escala laboratorial e industrial revelaram que hidrocarbonetos saturados com 3 a 15 átomos de carbono em sua estrutura constituem os principais compostos formados a partir da decomposição de PE e PP. Tratando-se de PS, os produtos de decomposição majoritários foram hidrocarbonetos aromáticos, como estireno e etilbenzeno. No caso das poliamidas, o principal composto identificado foi a caprolactama, monômero precursor do nylon 6. Além disso, os principais produtos da decomposição de PET foram furano e tetraidrofurano, sendo que o primeiro é classificado como possivelmente carcinogênico em seres humanos (BAKHIYA e APPEL, 2010).

A formação de compostos tóxicos e odoríferos ratifica a pertinência da caracterização das emissões de COVs, especialmente em termos de saúde ocupacional. A título de

exemplificação, o aquecimento de poliolefinas pode liberar acroleína (2-propenal) em concentrações superiores ao seu TLV (*Threshold Limit Value*), principalmente quando o PEAD é exposto a temperaturas acima de 200 °C (Patel e Xanthos, 1995). O TLV é definido como a máxima concentração à qual a maioria das pessoas pode ser exposta por uma jornada de trabalho de 40 h semanais sem sofrer efeitos adversos (CHEREMISINOFF, 2001).

A fim de analisar a influência da temperatura, Yamashita et al. (2009) realizaram experimentos envolvendo a fusão de PEBD, PP e PS virgens, bem como de resíduos poliméricos coletados na cidade de Kashiwa, no Japão, com composição similar. Os experimentos foram conduzidos em três temperaturas distintas: 150 °C, 200 °C e 250 °C, as quais estão dentro da faixa comumente utilizada em indústrias de reciclagem de polímeros. Os resultados obtidos corroboram a hipótese de que a formação de COVs é favorecida em maiores temperaturas, em decorrência da degradação térmica do polímero.

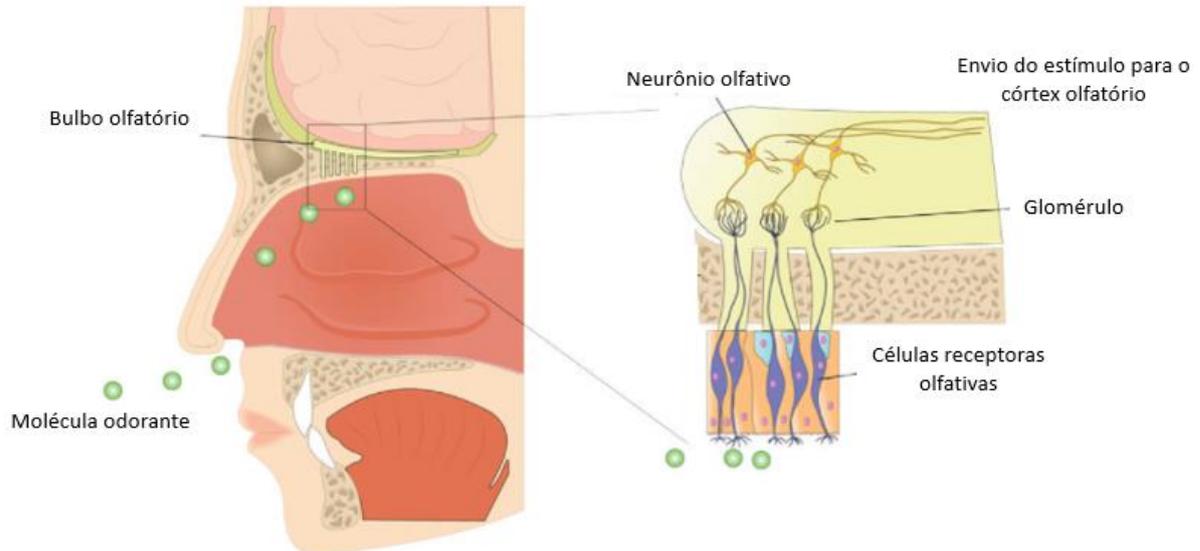
Além da temperatura, o grau de contaminação da matriz polimérica também exerce influência na composição dos COVs. Neste aspecto, o estudo de Yamashita et al. (2009) demonstrou que o processamento de resíduos poliméricos tende a liberar maiores quantidades de COVs que o processamento de polímeros virgens. Uma série de compostos tóxicos foi detectada apenas a partir da fusão dos resíduos poliméricos, evidenciando a presença de contaminantes. Por exemplo, a presença de limoneno, cafeína, siloxano e compostos nitrogenados pode ser explicada pela existência de resíduos de alimentos, desengordurantes e agentes de limpeza que permaneceram na matriz polimérica, aumentando a toxicidade das emissões produzidas.

O referido estudo ainda averiguou a influência da atmosfera (ar ou N₂) nas características das emissões. Os resultados indicaram que a quantidade de COVs emitidos é menor em N₂ comparativamente ao ar. Segundo os autores, isso pode ser explicado pela ocorrência de degradação oxidativa do polímero, a qual libera diversos compostos oxigenados, incluindo aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Com isso, constatou-se que a emissão total de COVs é reduzida em condições de baixa disponibilidade de O₂. Por conseguinte, os autores concluíram que a redução da temperatura e dos níveis de oxigênio durante a reciclagem mecânica de polímeros contribuiu para a minimização da emissão de COVs (YAMASHITA et al., 2009).

2.3 Detecção do odor associado a COVs

Substâncias odoríferas (ou odorantes) são aquelas capazes de gerar um estímulo químico no sistema olfativo, de modo que a atividade sensorial do cérebro reconhece sua presença no ambiente. Muitas delas são compostos orgânicos de baixa massa molar que, ao entrarem em contato com as terminações sensoriais de neurônios olfativos, oportunizam a transmissão de um estímulo ao cérebro, onde sensações agradáveis, desagradáveis ou até mesmo reações físicas são desencadeadas. Esse mecanismo é ilustrado simplificadaamente na Figura 1. Apesar do avanço recente, a compreensão plena do mecanismo neurobiológico da percepção de odor ainda é alvo de muitos estudos (CAPELLI et al., 2019; GOTTFRIED, 2010).

O olfato constitui um dos sentidos pelos quais o ser humano se comunica com o ambiente externo. Deste modo, a detecção de odor pode ser uma ferramenta muito efetiva na identificação de substâncias potencialmente nocivas no ar. O olfato humano pode ser mais sensível à presença de poluentes que muitos instrumentos de medição de alta performance (AMOORE e HAUTALA, 1983).

Figura 1: Mecanismo de percepção de odor pelo olfato humano.

Fonte: adaptado de Sherman (2019)

A transformação de uma molécula em odor inicia-se quando ela se liga a proteínas receptoras, desencadeando uma sequência de reações químicas catalisadas por enzimas (CAPELLI et al., 2019). Em virtude disso, o processo de reconhecimento de um odor se assemelha, de certa forma, a uma reação heterogênea acontecendo na interface gás-sólido. Modelos matemáticos que relacionam a intensidade do odor à sua concentração podem ser derivados considerando-se essa analogia (WRIGHT, 1978).

A percepção olfativa depende da concentração dos odorantes. Neste aspecto, define-se limite de detecção de odor como a menor concentração de uma substância que pode ser discernida pelo olfato humano. Ele costuma ser determinado com base na percepção de um painel de indivíduos treinados (ZARZO, 2012). No entanto, há significativas diferenças na magnitude desse limite encontradas na literatura. Isso pode ser explicado pelo fato de que a sensibilidade olfativa varia dentro de uma população. Estima-se, por exemplo, que cerca de 6% das pessoas são incapazes de perceber o odor do ácido isovalérico, um componente do cheiro corporal (TRIMMER e MAINLAND, 2017).

Algumas substâncias com estrutura molecular semelhante podem ter limites de detecção olfativa consideravelmente diferentes. Desta forma, descrever o mecanismo de detecção olfativa associado a características moleculares é uma tarefa complexa, haja vista que existem cerca de 350 receptores sensoriais atuando no reconhecimento de um odor, além de muitos processos envolvidos, como difusão do odorante nas mucosas, interação com proteínas e biotransformação enzimática (ZARZO, 2012).

Apesar disso, Zarzo (2012) realizou experimentos com 114 compostos orgânicos buscando identificar a influência de certos grupos funcionais na percepção de odor. Os hidrocarbonetos foram os compostos com menor facilidade de percepção, provavelmente em virtude de sua baixa solubilidade nas mucosas nasais. Os resultados ainda indicaram que os compostos sulfurados, como tióis e tioéteres, e as aminas tendem a ser detectados pelo olfato humano em concentrações menores que os compostos oxigenados, como álcoois e cetonas.

Sabe-se que a intensidade do odor depende essencialmente de dois parâmetros: limite de detecção e volatilidade do composto. A título de ilustração, metanotiol e 1-dodecanotiol apresentam limites de detecção de odor similares. Contudo, suas pressões de vapor a 25 °C são, respectivamente, 1.300 mmHg e 0,009 mmHg (ZARZO, 2012). Portanto, o potencial de causar incômodos relacionados ao odor pelo metanotiol é bem maior.

Embora a poluição por odor não seja uma causa direta de doenças, a exposição prolongada a cheiros desagradáveis pode provocar efeitos adversos, como náuseas, dor de cabeça, insônia, perda de apetite, dentre outros. Estima-se que mais da metade das reclamações recebidas por órgãos de controle ambiental ao redor do mundo estejam relacionadas a emissões odoríferas (ESTRADA et al., 2012).

Em geral, substâncias químicas começam a ser detectadas pelo olfato humano em concentrações inferiores àquelas em que são consideradas tóxicas, embora existam exceções. Essas exceções representam um risco à saúde, uma vez que compostos cujo limite de detecção seja superior à sua toxicidade podem causar danos ao organismo sem serem percebidos pelo olfato humano. Neste sentido, Amoore e Hautala (1983) compilaram informações da literatura a respeito do limite de detecção olfativa e da toxicidade (TLV) de diversas espécies químicas frequentemente encontradas na indústria. A Tabela 3 mostra os dados obtidos relativos a alguns compostos.

Tabela 3: Toxicidade (TLV) e limite de detecção olfativa de alguns compostos orgânicos.

Composto	TLV (ppm)	Limite de detecção (ppm)
Ácido acético	10	0,48
Acetona	750	13
2-propenal	0,1	0,16
Benzeno	10	12
Butano	800	2.700
n-butil mercaptana	0,5	0,00097
Tetracloroeto de carbono	5	96
Clorofórmio	10	85
Ciclohexano	300	25
o-diclorobenzeno	50	0,3
p-diclorobenzeno	75	0,18
Etanol	1.000	84
Etilbenzeno	100	2,3
Naftaleno	10	0,084
Tolueno	100	2,9

Fonte: adaptado de Amoore e Hautala (1983)

Em relação às emissões odoríferas da reciclagem de polímeros, o estudo realizado por Tsai et al. (2009) em 10 indústrias revelou que a concentração de odor pode ser consideravelmente maior nas indústrias que fazem a fusão de resíduos poliméricos em comparação àquelas que fazem apenas coleta, separação e moagem dos resíduos. Os resultados do estudo são mostrados na Tabela 4 em termos da concentração de odor, a qual é expressa como um

número adimensional que representa a razão de diluição com ar puro necessária para tornar uma amostra inodora.

Tabela 4: Faixa de concentração de odor de acordo com a etapa do processo de reciclagem de polímeros.

Etapa	Faixa de concentração de odor
Coleta e separação	78 – 100
Moagem	30 – 100
Fusão	100 – 229

Fonte: adaptado de Tsai et al. (2009)

2.4 Técnicas de tratamento de emissões de COVs e seus odores

Em virtude dos problemas ocasionados pelas emissões odoríferas, o controle de odor constitui um dos principais desafios de grandes segmentos industriais da economia mundial. Neste aspecto, as estratégias de controle de odor implementadas atualmente na indústria incluem prevenção, dispersão e remoção dos odorantes (ESTRADA et al., 2012). Dentre essas alternativas, a ideal consiste na prevenção da formação de substâncias odoríferas. Em geral, isso requer modificações no processo que lhes dá origem, o que nem sempre é de simples implementação.

Quando as medidas de prevenção e dispersão não são suficientes, faz-se necessário instalar sistemas de tratamento efetivos na remoção de COVs e seus odores. Neste sentido, a opção mais atrativa consiste na destruição dos compostos por meio da oxidação térmica, química ou biológica. Outra possibilidade é a transferência dos poluentes para outra fase, como ocorre nos processos de absorção e adsorção (MILLS, 1995). Algumas características de sistemas comumente aplicados para o tratamento de emissões de COVs e seus odores são descritas na sequência.

2.4.1 Sistemas biológicos

Os sistemas biológicos se baseiam na oxidação enzimática de substâncias odoríferas que são utilizadas por microrganismos como fonte de carbono ou energia para o crescimento celular. Para aplicação desta técnica, faz-se necessário um meio aquoso onde as reações metabólicas possam ocorrer, além da disponibilidade de nutrientes. Uma de suas vantagens reside no fato de que ela pode ser aplicada em temperatura ambiente e sob pressão atmosférica (ESTRADA et al., 2012).

Geralmente, os microrganismos responsáveis pela degradação dos odorantes são bactérias e fungos. As bactérias são capazes de degradar um espectro de compostos maior, porém elas são mais sensíveis ao pH e sua atividade é mais dependente do teor de umidade. Por sua vez, os fungos degradam um menor número de poluentes, porém são mais resistentes a condições ácidas e de baixa umidade (DEVINNY et al., 1999; VAN GROENESTIJN et al., 2001).

Há diferentes configurações para o tratamento biológico de emissões gasosas. As mais comuns são aquelas nas quais o biofilme é suportado em um leito fixo. A partir disso, a classificação pode ser feita com base na condição da fase aquosa. Se ela for estacionária, o sistema é chamado de biofiltro plano ou, simplesmente, biofiltro. Por outro lado, se houver

fluxo de líquido, o sistema é caracterizado como um biofiltro percolador (*biotrickling filter*) (ESTRADA et al., 2012; SHAREEFDEEN e SINGH, 2005). Cabe mencionar ainda que, se o leito for fluidizado, o sistema recebe o nome de biolavador (*bioscrubber*) (DELHOMÉNE e HEITZ, 2008).

A eficiência dos processos biológicos de remoção de odorantes depende do ajuste de parâmetros operacionais que influenciam a ação microbiana. Neste aspecto, Iranpour et al. (2005) recomendam as faixas de valores listadas na Tabela 5 para alguns parâmetros importantes na biofiltração.

Tabela 5: Faixas recomendadas para alguns parâmetros operacionais da biofiltração.

Parâmetro	Faixa recomendada
Temperatura (°C)	25 – 35
pH	6 – 8
Teor de umidade (%)	40 – 60
Porosidade (%)	40 – 80
Queda de pressão (cmH ₂ O)	< 10
Diâmetro de partícula (mm)	> 4

Fonte: adaptado de Iranpour et al. (2005)

Cabe salientar que, no caso dos biofiltros planos, o meio de cultura precisa ser periodicamente lavado a fim de manter-se o pH próximo à neutralidade, uma vez que os produtos de decomposição dos compostos orgânicos costumam ser ácidos. Nesta operação, é gerado um efluente líquido que requer gerenciamento adequado. Além disso, o meio de cultura necessita de substituição a cada 5 anos, aproximadamente, ocasionando a geração um resíduo sólido (MILLS, 1995).

A eficiência dos sistemas biológicos depende também da biodegradabilidade dos poluentes. Neste sentido, compostos orgânicos oxigenados, como aldeídos e cetonas, tendem a ser suficientemente biodegradáveis. No entanto, a presença de aromaticidade, como nos fenóis, reduz essa característica. Por sua vez, compostos halogenados podem ser resistentes à degradação biológica (SHAREEFDEEN e SINGH, 2005).

Apesar disso, Li et al. (2020) observaram que a adição de surfactantes constituiu um método efetivo para aumentar a eficiência dos sistemas biológicos no que tange à remoção de compostos orgânicos clorados. Os surfactantes podem ser químicos ou biológicos, embora o uso dos biológicos seja mais adequado, em virtude de sua biodegradabilidade e baixa toxicidade aos microrganismos. Além disso, os altos custos da produção dos biosurfactantes podem ser superados com a utilização de resíduos ricos em carbono para potencializar a síntese microbiana dessas moléculas (GUO e GAO, 2021).

2.4.2 Adsorção

A adsorção se baseia na capacidade de retenção de moléculas presentes em uma mistura gasosa pela superfície de sólidos. Esse processo é efetivo para remoção de COVs de correntes

diluídas, com concentrações que não superem 10.000 ppm_v. Além disso, a manutenção de sua eficácia requer que o leito adsorvente seja periodicamente substituído (adsorção não regenerativa) ou regenerado (adsorção regenerativa) devido à saturação da superfície dos sólidos (EPA, 1983), o que constitui uma fonte de geração de resíduo sólido ou de outra fase contaminada, respectivamente, os quais exigem gerenciamento adequado a fim de que não causem passivos ambientais.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de COVs, cujas moléculas são atraídas fisicamente e retidas na superfície das partículas de carvão. O teor de umidade dos gases é uma característica de grande influência em leitos de adsorção, tendo em vista que as moléculas de água podem competir com os poluentes pelos sítios ativos do adsorvente. Neste aspecto, a adsorção de compostos halogenados é fortemente afetada pela presença de água (KHAN e KR. GHOSHAL, 2000).

Como forma de tratamento de COVs e seus odores, a adsorção constitui uma ótima alternativa para remoção de compostos hidrofóbicos. Ela tipicamente é realizada em colunas que variam de 0,5 a 1,5 m de altura, com tempo de residência de 1,5 a 10 s. A capacidade máxima de adsorção para fins de projeto é estimada em 0,1 g/g e a vida útil do leito adsorvente pode ser calculada conhecendo-se a massa total de adsorvente, a vazão de gás e a concentração das substâncias odorantes (ESTRADA et al., 2012).

A adsorção é ainda considerada uma técnica muito robusta, tendo em vista que o sistema suporta flutuações na concentração de odor e na temperatura dos gases sem sofrer efeitos significativos em sua eficiência. Isso é muito relevante em cenários sensíveis, quando a emissão de odor ocorre próxima a núcleos residenciais. Todavia, apesar dos benefícios proporcionados por essa técnica, ela é considerada menos segura que os sistemas biológicos, principalmente em função do risco de ignição quando partículas de carvão ativado são usadas como adsorvente (ESTRADA et al., 2012).

2.4.3 Absorção

A absorção consiste na transferência dos poluentes de uma corrente gasosa para um solvente líquido, geralmente a água. Esse sistema pode ser otimizado adicionando-se agentes oxidantes ao solvente, de modo que os poluentes sejam não apenas transferidos de uma fase para outra, mas também degradados por meio de reações químicas. Neste caso, a operação pode ser chamada de lavagem química. Hipoclorito de sódio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio são agentes oxidantes passíveis de serem empregados na lavagem química (MILLS, 1995).

Juntamente com a adsorção em carvão ativado, a lavagem química é uma das principais operações aplicadas para remoção de odorantes. Pela natureza da operação, existe uma resistência à transferência de massa das substâncias odoríferas para a fase líquida. Essa resistência é tão maior quanto maior for a hidrofobicidade das substâncias a serem removidas. Deste modo, a transferência de massa costuma ser a etapa limitante na performance da lavagem química. A eficiência desse sistema pode ser superior a 99% para compostos altamente solúveis em água. Já para compostos hidrofóbicos, como os hidrocarbonetos, a eficiência de remoção pode ser inferior a 50% (ESTRADA et al., 2012).

O processo de absorção costuma ser realizado em contracorrente em colunas empacotadas, onde o recheio tem a função de ampliar a área de contato entre as diferentes fases. As dimensões da coluna variam em função da vazão de gás e da eficiência requerida. Não obstante, o diâmetro costuma variar entre 1 e 5 m, ao passo que a altura tipicamente varia entre 10 e 25 m (MILLS, 1995).

2.4.4 Oxidação térmica e catalítica

A oxidação térmica consiste na combustão de COVs em temperaturas que variam de 800 °C a 1.100 °C, transformando-os preferencialmente em CO₂ e água. O equipamento consiste em uma câmara de combustão, na qual os poluentes são oxidados (MILLS, 1995). Sistemas de oxidação térmica são geralmente projetados para suportarem amplas faixas de vazões e composições. Entretanto, concentrações de entrada que excedem o limite inferior de explosividade em 25% são evitadas em função do risco de explosão (KHAN e KR. GHOSHAL, 2000).

A oxidação térmica apresenta como principal desvantagem o elevado consumo de combustível para geração de calor, o qual está relacionado a um impacto ambiental considerável. Estima-se que essa técnica pode gerar 10.000 vezes mais CO₂ que todas as demais alternativas de tratamento de emissões odoríferas (ESTRADA et al., 2012). Além disso, dependendo da composição da mistura gasosa, outros poluentes, como óxidos de nitrogênio (NO_x), podem ser formados (CAPELLI et al., 2019). Por outro lado, como o processo ocorre na fase gasosa, uma de suas vantagens em relação à absorção e aos sistemas biológicos é a inexistência de limitações impostas pela transferência de massa (ESTRADA et al., 2012).

Para redução do consumo energético associado à oxidação térmica, pode-se fazer uso de catalisadores (oxidação catalítica). Estima-se que o *payback* associado ao emprego de catalisadores seja de um ano, tomando-se como base a economia energética (HERMIA e VIGNERON, 1993). No entanto, devido à complexidade que as emissões de odor costumam apresentar, pode ser necessário combinar diferentes tipos de catalisador. Além disso, alguns compostos contendo enxofre podem oportunizar a desativação por envenenamento (*poisoning*) dos sítios ativos do catalisador, reduzindo sua vida útil (ESTRADA et al., 2012).

Alternativamente, pode-se promover a recuperação de parte do conteúdo energético da corrente tratada com a finalidade de aquecer a corrente de entrada da zona de combustão. Isso pode ser realizado de duas formas. Primeiramente, utilizando-se sistemas regenerativos, nos quais o calor dos gases que saem da câmara de combustão é absorvido por um leito cerâmico. Então, a corrente sem tratamento recebe calor desse leito antes de entrar na zona de combustão. Estima-se que a recuperação energética em sistemas regenerativos pode chegar a 95%. Por outro lado, tem-se os sistemas recuperativos, que consistem em trocadores de calor, geralmente de casco e tubos, onde a corrente sem tratamento é o fluido frio e a corrente tratada é o fluido quente. Nesses sistemas, a recuperação energética máxima é estimada em 70% (KHAN e KR. GHOSHAL, 2000).

3 Materiais e Métodos

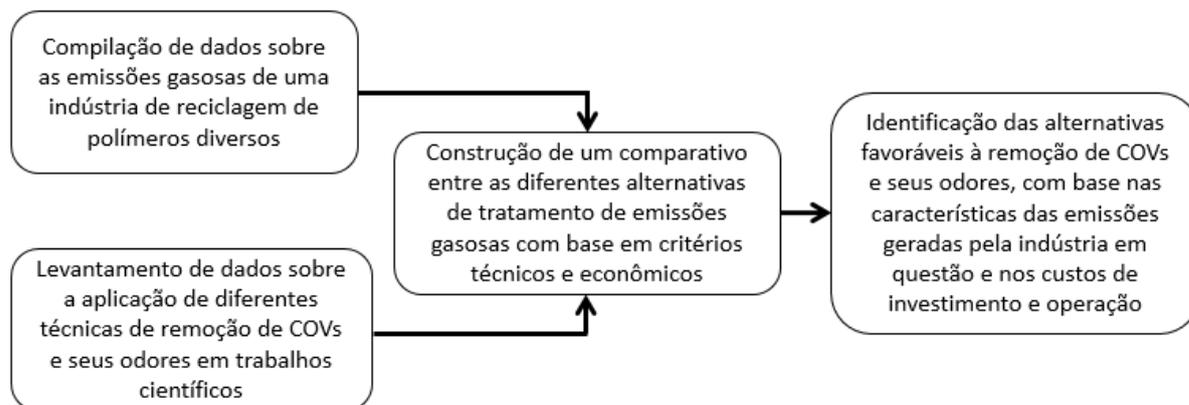
O presente trabalho consiste em estudo de caso a respeito de uma indústria de reciclagem de polímeros que busca reduzir suas emissões odoríferas. Objetivando identificar alternativas de tratamento viáveis para as emissões da indústria em questão, foi realizada uma revisão da literatura acerca das técnicas passíveis de aplicação. Torna-se importante observar que a combinação do estudo de caso à revisão da literatura pode servir de subsídio para a tomada de decisão de outros empreendimentos que lidem com problemas similares.

Desta forma, foi realizado um levantamento de dados de artigos científicos que averiguaram a performance dos sistemas de tratamento de emissões odoríferas com a aplicação de diferentes condições experimentais em plataformas como *ScienceDirect*, *Scopus*, *Google Scholar*, *ResearchGate*, *ACS Publications* e *Taylor & Francis Online*. As palavras-chave (*keywords*) utilizadas consistiram em termos que remetem aos itens de interesse da proposta deste trabalho em língua inglesa, como “*odor removal techniques*”, “*volatile organic compounds removal*”, “*ethylbenzene removal from gas stream*”, “*odor emissions control*”, “*polymer recycling emissions*”, “*emissions from polymer processing*”, dentre outros. Além disso, foi feita pesquisa acerca dos custos associados à implementação dos diferentes sistemas de tratamento considerados.

Importa mencionar ainda que o levantamento de dados considerou um espectro temporal considerável (1993 a 2021), de modo que a evolução do estudo sobre a emissão e o controle de COVs e seus odores ao longo do tempo fosse contemplada. Neste aspecto, foi possível identificar as técnicas mais proeminentes e aquelas que estão em declínio, procurando-se apontar as razões para isso.

Com base nesse levantamento, procurou-se analisar a aplicabilidade das técnicas de remoção de COVs e seus odores frente a alguns dados de monitoramento das emissões gasosas da indústria abordada no estudo de caso, a fim de identificar-se as tecnologias compatíveis com as características dessas emissões. Uma representação esquemática da metodologia adotada neste trabalho pode ser observada no diagrama de blocos da Figura 2.

Figura 2: Diagrama de blocos que representa esquematicamente a metodologia adotada na elaboração deste trabalho.



Fonte: Autor

4 Estudo de Caso

A empresa considerada no estudo de caso está localizada na Região Metropolitana de Porto Alegre e realiza a reciclagem de polímeros diversos, incluindo PP, PE, PET, PU e EVA. Ela recebe tanto resíduos industriais como resíduos pós-consumo, os quais constituem as matérias-primas de seu processo produtivo. A principal etapa de seu processo é a extrusão, onde os materiais previamente moídos e homogeneizados são fundidos e formam um perfil que compõe os produtos da empresa.

O principal ponto de emissão de compostos voláteis no processo desenvolvido pela empresa é a saída da extrusora. Conforme descrito anteriormente, o processamento de polímeros oportuniza a formação de COVs por meio de diferentes mecanismos, como volatilização de aditivos e degradação térmica das macromoléculas. Além disso, há diversos fatores de influência nos mecanismos de geração de COVs, como a temperatura e o grau de contaminação da matriz polimérica.

Por se tratar de resíduos de composição muito diversificada, a prevenção da formação de COVs como medida de controle das emissões é quase inexecutável do ponto de vista prático. Por sua vez, o controle da dispersão é feito através de um sistema de captação que conduz os gases liberados na saída da extrusora para o sistema de tratamento. A empresa em questão optou por um sistema constituído pela lavagem de gases baseada no princípio da absorção de compostos odoríferos por um solvente líquido: a água. Contudo, não obteve os resultados esperados no que concerne à mitigação das emissões odoríferas.

A resolução deste problema é importante para melhorar a qualidade de vida da comunidade local em torno da empresa, bem como para evitar eventuais sanções aplicadas pelos órgãos de controle ambiental, uma vez que emissões odoríferas estão entre as principais causas de denúncias atendidas por órgãos dessa natureza (ESTRADA et al., 2012). No âmbito do estado do Rio Grande do Sul, a Diretriz Técnica FEPAM nº 01/2018 proíbe a emissão de substâncias odoríferas que sejam perceptíveis fora dos limites da área da propriedade da fonte emissora e que causem desconforto respiratório ou olfativo na população (“FEPAM Normas Técnicas,” [s.d.]).

Os dados de monitoramento das emissões gasosas da referida empresa revelaram a presença de 17 compostos orgânicos voláteis diferentes em duas campanhas de amostragem, cada uma composta por três amostragens. Dentre eles, houve prevalência de compostos clorados e hidrocarbonetos aromáticos. Em uma das campanhas de amostragem, o percentual de compostos clorados variou entre 40% e 45% em termos de número de COVs distintos, ao passo que o percentual de hidrocarbonetos aromáticos variou entre 55% e 60%. Todavia, em termos de concentração, a fração de compostos clorados ficou entre 68% e 78%, ao passo que a fração de hidrocarbonetos aromáticos ficou entre 22% a 32%, aproximadamente. Dentre os compostos identificados, apenas etilbenzeno foi quantificado em concentração superior ao limite de detecção olfativa, considerando-se os limites elencados por Devos et al. (1990).

5 Resultados e Discussão

Com a finalidade de avaliar a aplicabilidade das técnicas de tratamento de emissões de COVs e seus odores ao estudo de caso, foram consultados estudos similares disponíveis na literatura. Essa consulta foi desenvolvida buscando-se inferir quais seriam as tecnologias mais apropriadas à redução das emissões na planta estudada ou, eventualmente, quais modificações operacionais poderiam melhorar a performance do lavador de gases utilizado pela empresa de reciclagem de polímeros em questão.

A Tabela 6 mostra a relação de 16 artigos científicos que avaliaram a eficiência de diferentes sistemas na remoção de COVs de correntes gasosas, sendo que o levantamento se concentrou nas quatro alternativas mais bem estabelecidas para a finalidade pretendida, a saber: sistemas biológicos, adsorção, absorção e oxidação térmica ou catalítica. Foram selecionados 6 artigos sobre sistemas biológicos, 3 artigos sobre adsorção, 4 artigos sobre absorção e 3 artigos sobre oxidação catalítica.

Considerando-se a caracterização das emissões da indústria relacionada ao estudo de caso, o foco do levantamento foi direcionado para artigos científicos nos quais os compostos que se deseja remover são COVs gerados na reciclagem de polímeros diversos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos clorados, embora outros COVs também tenham sido considerados com o intuito de averiguar-se a influência da hidrofobicidade. Ademais, foi dada ênfase na remoção de etilbenzeno de correntes gasosas, uma vez que ele foi o único composto quantificado em concentração superior ao limite de detecção olfativa nas caracterizações a que se teve acesso.

Observou-se ainda que os trabalhos encontrados na literatura tiveram sua similaridade com o estudo de caso mais especificamente no que concerne às características das emissões gasosas. Estudos relacionados a situações reais vivenciadas na indústria são pouco acessíveis, em função do sigilo preservado por muitas empresas. Por conta disso, os trabalhos listados na Tabela 6 referem-se fundamentalmente a estudos realizados em escala de bancada ou piloto, nos quais avaliou-se a efetividade de diferentes técnicas para a remoção de compostos odoríferos de correntes gasosas.

Tabela 6: Resultados obtidos a partir da aplicação de sistemas de tratamento de emissões de COVs e seus odores em trabalhos científicos.

Sistema de tratamento	Composição das emissões	Condições experimentais	Resultados	Referência
Absorção em água	Butanol e butanal	<ul style="list-style-type: none"> - Fluxo em correntes paralelas - Coluna de 32 cm de altura e 25 mm de diâmetro interno - Vazão de gás = 32,5 Nm³/h - Vazão de água: 0,025 – 0,120 m³/h 	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência de remoção de 90% para butanol, o composto mais hidrofílico - Eficiência de remoção inferior a 40% para butanal, o composto mais hidrofóbico 	Biard et al. (2017)
Lavagem química	COVs da reciclagem de PP	<ul style="list-style-type: none"> - Dois estágios de lavagem: I) oxidativa, com solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) (12% m/m de cloro livre) II) redutora, com solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (35% m/m) e hidróxido de sódio (NaOH) (45% m/m) 	<ul style="list-style-type: none"> - 99,2% de remoção de COVs totais - 98,2% de redução da concentração de odor - Eficiência mais baixa (73%) em relação ao trimetilbenzeno, provavelmente em função da sua baixa solubilidade em água e baixa reatividade com o oxidante 	Chang et al. (2012)
Lavagem química	BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos)	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) ativado com Fe²⁺ como agente oxidante - Concentração de contaminantes = 100 ppm 	<ul style="list-style-type: none"> - A remoção de BTEX sem a ativação com Fe²⁺ foi praticamente inexistente - A máxima remoção se manteve em torno de 50% e foi atingida com 13,6 mmol/L e 0,16 L/min de solução de Fe²⁺ 	Liang et al. (2009)
Lavagem oxidativa avançada	Hidrocarbonetos aromáticos e compostos clorados	<ul style="list-style-type: none"> - Injeção de ozônio (O₃) em uma coluna empacotada com fluxo de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em contracorrente - Coluna de 5 cm de diâmetro nominal e 1,83 m de altura 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentrações de O₃ próximas a 8,5 mg/L aumentam o coeficiente de transferência de massa na absorção em torno de 15 vezes - Concentrações de H₂O₂ próximas a 230 mg/L elevam o coeficiente de transferência de massa em 9 vezes 	Lawson e Adams (1999)

Tabela 6: Resultados obtidos a partir da aplicação de sistemas de tratamento de emissões de COVs e seus odores em trabalhos científicos (continuação).

Sistema de tratamento	Composição das emissões	Condições experimentais	Resultados	Referência
Oxidação catalítica	Etilbenzeno	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de um catalisador comercial de platina - Reator em escala piloto, com 10 cm de diâmetro e 15,7 cm de altura - Vazão de gás = 25 Nm³/h - Concentração = 62,14 mg/m³ 	<ul style="list-style-type: none"> - 95% de conversão a 167 °C - 99% de conversão a 178 °C 	Hermia e Vigneron (1993)
Oxidação catalítica	Benzeno, etilbenzeno e tolueno	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de um catalisador de cobalto e manganês suportados em carvão ativado calcinado a 350 °C - Reator de leito fixo com 6 mm de diâmetro interno - Vazão de gás = 55 mL/min - Temperatura: 220 °C – 350 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - 87,9% de conversão para etilbenzeno a 240 °C - A combustibilidade catalítica é muito influenciada pela estrutura molecular - 90% de conversão para etilbenzeno a 250 °C - A atividade catalítica em relação ao benzeno é praticamente inexistente, mesmo em temperaturas superiores a 350 °C 	Zhou et al. (2015)
Oxidação catalítica	Hidrocarbonetos aromáticos e compostos clorados	<ul style="list-style-type: none"> - Catalisador composto por óxidos de vanádio (V₂O₅), tungstênio (WO₃) e titânio (TiO₂) - Temperatura = 300 °C - Vazão de gás = 0,91 Nm³/h 	<ul style="list-style-type: none"> - 62% de remoção para tolueno - 40% de remoção para tricloroeteno - 70% de remoção para 1,2-diclorobenzeno - 45% de remoção para clorobenzeno - 20% de remoção para benzeno - Sem influência da concentração de entrada (reação de 1^a ordem) 	Everaert e Baeyens (2004)

Tabela 6: Resultados obtidos a partir da aplicação de sistemas de tratamento de emissões de COVs e seus odores em trabalhos científicos (continuação).

Sistema de tratamento	Composição das emissões	Condições experimentais	Resultados	Referência
Adsorção em carvão ativado	COVs clorados (diclorometano)	<ul style="list-style-type: none"> - Concentração de diclorometano: 200 – 4.000 ppm - Massa de adsorvente = 250 mg - Pressão = 1,5 atm - Vazão de gás = 100 NmL/min 	<ul style="list-style-type: none"> - O tempo de saturação da coluna adsorvente (<i>breakthrough time</i>) aumentou de 45 min para 220 min com a redução da concentração de 4.000 ppm para 200 ppm - O tempo de saturação da coluna adsorvente (<i>breakthrough time</i>) aumentou de 25 min para 89 min com a redução da temperatura de 100 °C para 35 °C 	Lemus et al. (2012)
Adsorção em carvão ativado	BTEX	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura ambiente (20 °C – 25 °C) - Massa de carvão: 1,3 g - Concentrações de BTEX: 18–27, 40–51, 1–2, 2–8 µg/m³, respectivamente - Velocidade dos gases = 25 cm/s, próxima àquelas de sistemas de purificação comerciais que operam com vazões superiores a 20 m³/h 	<ul style="list-style-type: none"> - Todos os gases foram removidos em cerca de 150 min de experimento - Carvão ativado (1.000 m²/g) apresentou eficiência muito superior aos adsorventes de shungita (<i>shungite-based</i>) (245 m²/g), o que se justifica pela sua maior área superficial 	Baimatova et al. (2016)
Adsorção em argila	Etilbenzeno	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de argila natural e argila modificada com agente tensoativo - Leito fixo com 7,75 mm de diâmetro interno e 310 mm de comprimento - Massa de argila = 14,5 g - Vazão de gás (N₂) = 1,2 mL/s - Temperaturas: 24, 34 e 44 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - A 24 °C o tempo de saturação da coluna (<i>breakthrough time</i>) foi de 111 min para a argila natural e de 83 min para a argila modificada - A 44 °C, o tempo de saturação não sofreu alteração significativa para a argila natural. Já para a argila modificada, ele caiu a um terço do tempo a 24 °C 	Jang e Yeo (2015)

Tabela 6: Resultados obtidos a partir da aplicação de sistemas de tratamento de emissões de COVs e seus odores em trabalhos científicos (continuação).

Sistema de tratamento	Composição das emissões	Condições experimentais	Resultados	Referência
Biofiltro percolador	Etilbenzeno	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura \approx 25 °C - Leito de esponjas de poliuretano com porosidade de 95,3% - Emprego de um surfactante não iônico e de Zn(II) como aditivos que favorecem a solubilização de compostos hidrofóbicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Para as concentrações de 720 mg/m³, 1.450 mg/m³ e 2.100 mg/m³, as eficiências com o uso dos aditivos foram 94%, 84% e 69%, respectivamente. Sem os aditivos, as eficiências caíram para 74%, 63% e 54%, respectivamente - Apesar da redução da eficiência com o aumento da concentração, a capacidade de eliminação do biofiltro aumentou de 60,8 g/(m³.h) para 109,4 g/(m³.h) e 130,5 g/(m³.h), em ordem crescente de concentração 	Wang et al. (2014)
Biofiltro percolador	Etilbenzeno	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de um biossurfactante gerado a partir de um resíduo de suinocultura para favorecer a transferência de compostos hidrofóbicos - Temperatura \approx 20 °C - Leito de poliuretano com porosidade de 95% 	<ul style="list-style-type: none"> - A eficiência de remoção aumentou de 68,9% para 87,2% com o uso do biossurfactante para uma concentração de etilbenzeno de 1.000 mg/m³ - A eficiência caiu de 87,2% para 72,2% com o aumento da concentração de entrada de 1.000 mg/m³ para 2.200 mg/m³ 	Guo e Gao (2021)
Biofiltro percolador	BTEX	<ul style="list-style-type: none"> - Meio filtrante formado por composto vegetal (casca de árvores, solo, etc.) e anéis de Pall - Altura do leito = 48,5 cm - Porosidade do leito = 0,645 - Temperatura = 23 °C - Concentração de contaminante: 300 – 1.000 ppm 	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorção em meio filtrante esterilizado de 45,2% - A eficiência de remoção foi máxima no 26º dia dos ensaios - 93,4% de máxima eficiência de remoção por biodegradação de BTEX em 2,4 min 	Siqueira (2011)

Tabela 6: Resultados obtidos a partir da aplicação de sistemas de tratamento de emissões de COVs e seus odores em trabalhos científicos (continuação).

Sistema de tratamento	Composição das emissões	Condições experimentais	Resultados	Referência
Biofiltro percolador	Etilbenzeno	<ul style="list-style-type: none"> - Leito de 10 cm de diâmetro e 78 cm de altura - Recheio de esponjas de poliuretano - Adição de uma solução nutritiva com e sem saponinas (surfactante) - Concentração de contaminante: 1.300 mg/m³ 	<ul style="list-style-type: none"> - 40 mg/L como concentração ótima de saponinas - Com saponinas, a máxima remoção obtida foi de 84,3% e a máxima capacidade de eliminação foi de 131,9 g/(m³.h) - Sem saponinas, esses valores caíram para 63% e 95,6 g/(m³.h), respectivamente, em média ao longo do tempo de operação - Variando-se a concentração de contaminante de 750 a 2.300 mg/m³, a eficiência caiu de 92,1% para 60,8% (com saponinas) e de 69,4% para 44,2% (sem saponinas) 	Qian et al. (2018)
Biofiltro plano	Etilbenzeno	<ul style="list-style-type: none"> - Dois meios filtrantes testados: turfa fibrosa e condicionador de solo - Altura do leito: 77 cm (turfa fibrosa) ou 75 cm (condicionador de solo) - Tempo de residência = 127 s - Vazão de gás = 1 mL/h - Temperatura média: 20 – 28 °C - Concentração: 0,2 – 4,8 g/m³ 	<ul style="list-style-type: none"> - 95% de remoção com a turfa fibrosa para a concentração de 2,2 g/m³ - 70% de remoção com o condicionador de solo para 2,2 g/m³ - 91% de remoção em relação aos dois meios filtrantes para 1,1 g/m³ - Máxima capacidade de remoção da turfa foi 120 g/(m³.h) a uma taxa de alimentação de 135 g/(m³.h) - Máxima capacidade de remoção do condicionador de solo foi 45 g/(m³.h) a uma taxa de alimentação de 55 g/(m³.h) - A maior eficiência da turfa está associada ao seu maior teor de carbono orgânico (95%) frente ao condicionador de solo (35%) 	Álvarez-Hornos et al. (2008)

Tabela 6: Resultados obtidos a partir da aplicação de sistemas de tratamento de emissões de COVs e seus odores em trabalhos científicos (conclusão).

Sistema de tratamento	Composição das emissões	Condições experimentais	Resultados	Referência
Biofiltro plano	BTEX	<ul style="list-style-type: none"> - Leito de 10 cm de diâmetro e 70 cm de altura - Recheio de perlita de 4 – 6 mm de diâmetro - Temperatura = 50 °C - pH = 5,9 - Operação por 75 dias com vazões de gás de 200, 400, 600 e 900 L/h 	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência de até 85% nos primeiros 27 dias, quando a carga de entrada variou entre 1,3 g/m³ e 4,3 g/m³ - Com o progressivo aumento da vazão, a eficiência chegou a menos de 20% ao fim dos 75 dias - A máxima capacidade de eliminação do biofiltro foi de 360 g/(m³.h), a uma carga de entrada de 880 g/(m³.h) - A máxima remoção individual foi alcançada para benzeno (90%) a uma carga de 145 g/(m³.h). Em relação ao etilbenzeno, a máxima remoção foi de 60% 	Mohammad et al. (2017)

5.1 Análise dos dados coletados na literatura

Pôde-se perceber, no decorrer do levantamento de dados disponíveis na literatura e apresentados na Tabela 6, que os sistemas biológicos foram alvo do maior número de trabalhos científicos recentes no que tange às emissões de COVs e seus odores. Provavelmente, isso se deve a algumas vantagens dessa técnica, como a destruição dos contaminantes contrariamente à simples transferência de fase e os baixos custos quando comparados às demais técnicas, especialmente em termos operacionais (ESTRADA et al., 2012).

Além disso, a pesquisa permitiu identificar que a oxidação térmica se tornou praticamente uma técnica obsoleta quando se trata de emissões odoríferas, visto que o número de trabalhos no período considerado sobre incineração de COVs sem o uso de catalisadores é ínfimo. Isso pode ser atribuído, em grande parte, ao considerável impacto ambiental e gasto energético dessa técnica, haja vista que a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais restritiva quanto às emissões de poluentes atmosféricos (ESTRADA et al., 2012). Em virtude disso, a oxidação catalítica apareceu em alguns trabalhos científicos mais recentes, uma vez que o emprego de catalisadores reduz o consumo de combustíveis necessário à destruição dos compostos odoríferos (HERMIA e VIGNERON, 1993).

Analisando-se a Tabela 6, notou-se que a eficiência de remoção é fortemente dependente das condições experimentais aplicadas, de modo que identificar a alternativa ideal de tratamento somente em função da técnica não foi viável, uma vez que, *a priori*, qualquer das técnicas consideradas poderia ser utilizada, contanto que as condições operacionais fossem compatíveis com as características das emissões odoríferas.

Considerando-se a lavagem química, por exemplo, Chang et al. (2012) conseguiram eficiências superiores a 90% na remoção de COVs liberados durante a reciclagem de PP ao utilizarem hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Por outro lado, a máxima eficiência obtida por Liang et al. (2009) não ultrapassou 50%, ao aplicarem persulfato de sódio ativado com íon ferroso na remoção de BTEX.

Com relação à oxidação catalítica de etilbenzeno, Zhou et al. (2015) obtiveram uma conversão de 87,9% a 240 °C utilizando um catalisador de cobalto e manganês, ao passo que Hermia e Vigneron (1993) obtiveram 99% de conversão a 178 °C com um catalisador de platina. Ademais, observou-se que é notável a influência da composição das emissões gasosas na eficiência da oxidação catalítica, como foi demonstrado por Everaert e Baeyens (2004), os quais obtiveram 70% de remoção de 1,2-diclorobenzeno, porém apenas 20% para o correspondente hidrocarboneto não substituído nas mesmas condições.

No que concerne aos sistemas biológicos, a influência do meio filtrante também é considerável. Álvarez-Hornos et al. (2008) obtiveram até 95% de remoção de etilbenzeno com turfa fibrosa em um biofiltro plano. Por sua vez, Siqueira (2011) alcançou 93,4% de remoção total de BTEX com um meio filtrante formado por um composto vegetal e anéis de Pall em um biofiltro percolador. Não obstante, Mohammad et al. (2017) obtiveram apenas 60% de remoção de etilbenzeno com um recheio de perlita em um biofiltro plano. Adicionalmente, no estudo conduzido por Álvarez-Hornos et al. (2008), concluiu-se que a alta eficiência da turfa fibrosa está associada ao seu elevado teor de carbono orgânico.

Além disso, foi notável o incremento de eficiência provocado pelo emprego de aditivos nos sistemas que envolvem a transferência de massa na interface gás-líquido, como mostrado por Lawson e Adams (1999), os quais utilizaram um processo oxidativo avançado baseado em ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de hidrocarbonetos aromáticos e compostos clorados. Os resultados de seu estudo evidenciaram que a rápida reação química na fase líquida aumenta a taxa de absorção de compostos pouco solúveis, mantendo a força motriz para a transferência de massa aproximadamente constante ao longo do processo.

Outro fator restritivo da análise comparativa dos diferentes sistemas de remoção de COVs refere-se à diversidade de formas nas quais os resultados experimentais podem ser expressos. Neste sentido, os estudos que avaliam o desempenho da adsorção, por exemplo, costumam expressar a eficiência em termos do tempo de saturação da coluna adsorvente, diferindo dos demais sistemas. Esses estudos, além de compararem a performance de diferentes adsorventes (BAIMATOVA et al., 2016; JANG e YEO, 2015), avaliaram a influência da temperatura e da concentração de poluentes, concluindo que baixas temperaturas e baixas concentrações elevam o tempo de saturação e, portanto, a capacidade de remoção do leito adsorvente (LEMUS et al., 2012).

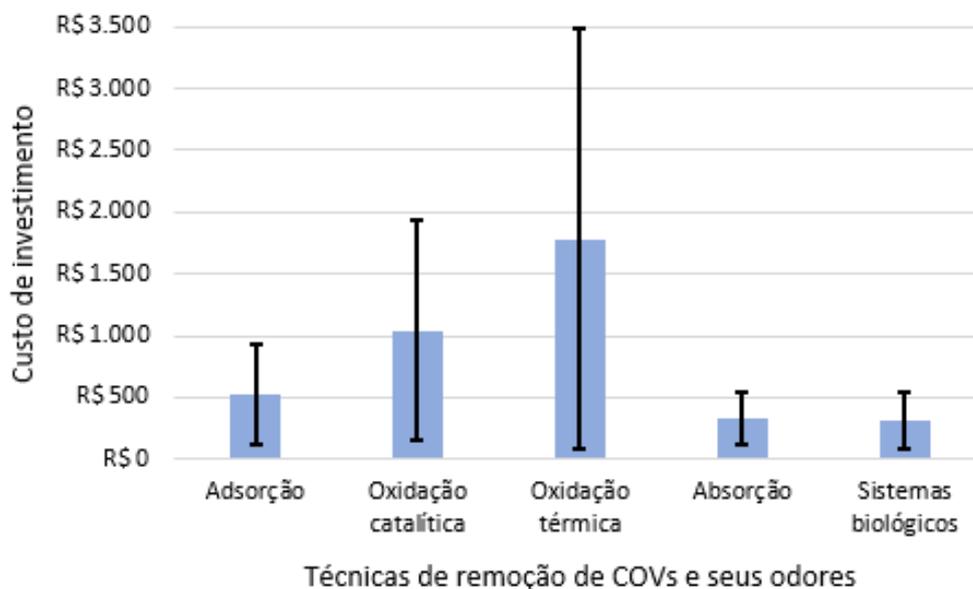
5.2 Estimativa dos custos envolvidos na remoção de COVs e seus odores

Do ponto de vista prático, um dos aspectos mais relevantes na escolha da tecnologia para tratamento de emissões odoríferas refere-se aos custos de investimento e operação. Em vista disso, objetivou-se a busca por estimativas desses custos em função da vazão de gás tratada, a fim de avaliar-se a viabilidade econômica de implementação das técnicas consideradas. Tal avaliação se faz pertinente no sentido de otimizar a relação custo-benefício, de modo que seja possível conciliar a resolução da problemática ambiental à manutenção do crescimento econômico.

Neste sentido, o estudo conduzido por Delhoménie e Heitz (2005) reuniu dados relativos aos custos de investimento e operação das técnicas aplicáveis à remoção de COVs e seus odores. Os custos de investimento são mostrados na Figura 3, enquanto os custos anuais de operação são mostrados na Figura 4. Importa destacar que esses custos variam dentro de uma faixa em função de parâmetros operacionais e de projeto que precisam ser ajustados de acordo com as características das emissões gasosas. Deste modo, o valor referente a cada coluna dos gráficos corresponde ao ponto central dessa faixa, ao passo que as barras de erro indicam os valores máximos e mínimos dos respectivos custos.

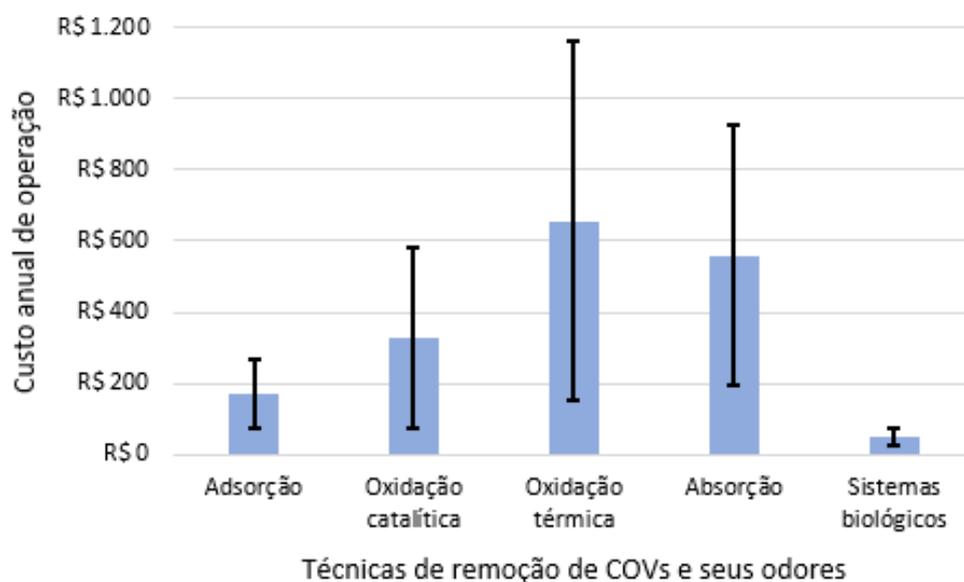
Vale ressaltar que, a fim de tornar a análise econômica mais representativa para indústrias instaladas no Brasil, foi realizada a conversão de dólar americano (US\$) para o real (R\$), além da atualização monetária, tendo em vista o período transcorrido desde a publicação do estudo. A conversão foi feita com base na média das cotações de fechamento da moeda norte-americana no ano de publicação do estudo usado como referência (“Cotações e boletins,” [s.d.]). Além disso, a atualização monetária foi feita considerando-se o Índice Geral de Preços - Mercado (IGP-M) calculado pelo Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) da Fundação Getúlio Vargas (FGV), a partir do qual é possível estimar a redução do poder de compra da moeda brasileira ao longo do tempo (“BCB - Calculadora do cidadão,” [s.d.]).

Figura 3: Custos de investimento das técnicas aplicáveis à remoção de COVs e seus odores de correntes gasosas, expressos em R\$/ (m^3/h) .



Fonte: adaptado de Delhoménie e Heitz (2005)

Figura 4: Custos anuais de operação das técnicas aplicáveis à remoção de COVs e seus odores de correntes gasosas, expressos em R\$/ (m^3/h) .



Fonte: adaptado de Delhoménie e Heitz (2005)

Como pode ser observado na Figura 3 e na Figura 4, os sistemas de oxidação térmica e catalítica apresentam altos custos de investimento e operação. Em síntese, esse fato pode ser explicado pela alta demanda de combustíveis necessária à manutenção da reação, a qual sofre um decréscimo com a adição de um catalisador. Além disso, a oxidação térmica apresenta a maior amplitude de custos, o que está associado à possibilidade de recuperação energética da corrente tratada em um trocador de calor que aquece a corrente de entrada.

Por sua vez, a absorção, que aparece como uma das tecnologias mais atrativas em termos de investimento, é uma das mais custosas em termos de operação. Isso pode ser explicado pelo contínuo consumo de solvente. Ademais, no caso da lavagem química, há o consumo de agentes oxidantes para otimizar a eficiência desse sistema. A adsorção se mostra como uma alternativa intermediária no aspecto econômico e os sistemas biológicos são os mais atrativos, principalmente pelos baixos custos de operação, que diferem consideravelmente dos demais sistemas. Esses baixos custos justificam-se pela dispensabilidade de combustíveis, não geração de uma segunda fase contaminada e material de recheio bastante acessível (SHAREEFDEEN e SINGH, 2005).

Contudo, importa destacar que o emprego de surfactantes para favorecer a solubilização de compostos hidrofóbicos representa um custo de operação adicional nos sistemas biológicos. Fazendo-se as devidas conversões e atualizações de valores monetários, conforme foi descrito anteriormente, estima-se que o custo de aquisição de surfactantes pode variar entre R\$ 10,00 e R\$ 200,00 por quilograma, a depender do processo que lhes deu origem (BOGNOLO, 1999; SOBRINHO et al., 2014).

5.3 Aplicação do levantamento de dados ao estudo de caso

A despeito da dificuldade de identificar a técnica mais favorável ao tratamento de emissões odoríferas em função da necessidade de definição das condições operacionais e dos custos envolvidos de forma mais precisa, foi possível perceber a influência da afinidade pela água nos sistemas que envolvem a solubilização dos compostos odoríferos. Isso foi evidenciado ao observar-se os resultados do estudo de Biard et al. (2017), que obtiveram 90% de remoção para compostos hidrofílicos e menos de 40% para compostos hidrofóbicos.

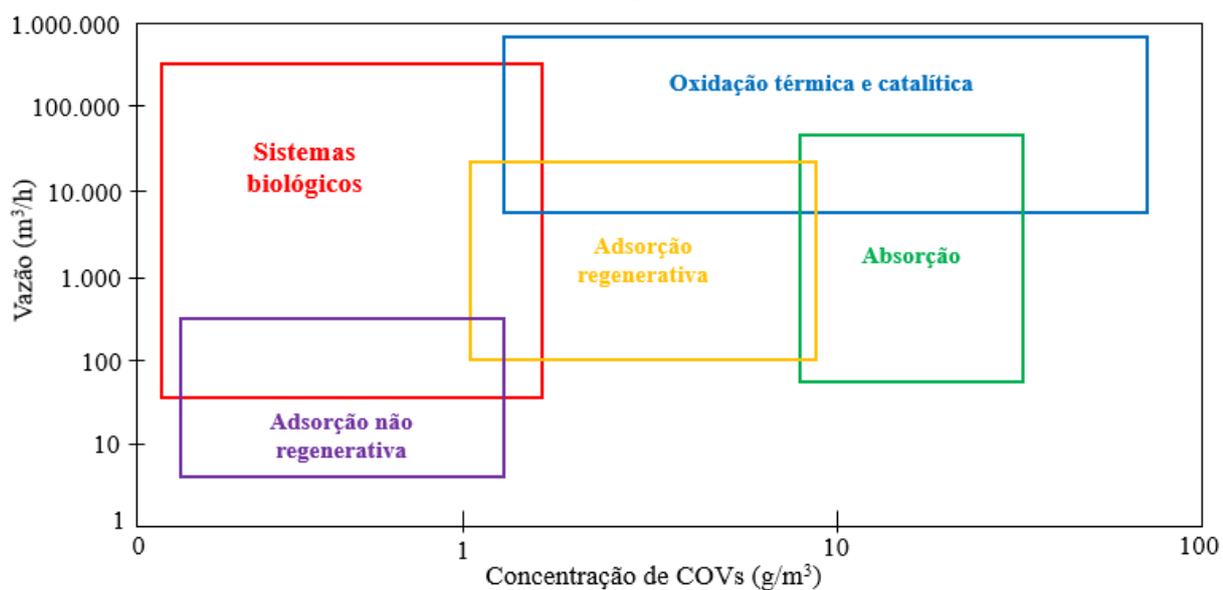
Além disso, os trabalhos de Wang et al. (2014), Qian et al. (2018) e Guo e Gao (2021) demonstraram o aumento de eficiência decorrente da adição de surfactantes aos sistemas biológicos. Esses resultados corroboram a hipótese de que a transferência de massa seja a etapa limitante nesses sistemas (ESTRADA et al., 2012). Desse modo, em termos práticos, pode-se apontar que a afinidade pela água seja, de fato, um dos critérios técnicos mais relevantes para a escolha da tecnologia.

Com relação ao estudo de caso, sabe-se que as emissões gasosas da indústria de reciclagem em questão contêm hidrocarbonetos aromáticos, como o etilbenzeno, os quais são significativamente hidrofóbicos. Portanto, entende-se que o uso da absorção e de sistemas biológicos sem a adição de surfactantes é desaconselhável nesse caso.

No que concerne ao critério econômico, os elevados custos associados aos sistemas de oxidação térmica e catalítica, bem como à absorção, especialmente em termos operacionais, os tornam preteríveis frente à adsorção e aos sistemas biológicos. Neste cenário, considere-se o estudo de Qian et al. (2018), no qual foi determinada uma concentração ótima de surfactante igual a 40 mg/L para remoção de etilbenzeno em um biofiltro percolador. Mantendo-se a proporção entre as vazões de líquido e gás do referido estudo e aplicando-a ao estudo de caso, bem como assumindo uma substituição trimestral do líquido recirculante, estimou-se que o uso de surfactantes pode aumentar o custo operacional dos sistemas biológicos em 3,6%. Ainda assim, tais sistemas continuariam sendo mais vantajosos em termos pecuniários que a adsorção.

Ademais, outro quesito técnico importante na escolha da tecnologia de tratamento diz respeito à sua adequação à carga de poluentes da corrente gasosa, expressa em termos de sua vazão e concentração. Neste aspecto, Delhoménie e Heitz (2005) compilaram dados visando identificar em quais faixas de vazão e concentração de COVs a aplicação de cada sistema é mais recomendável, como pode ser observado graficamente na Figura 5.

Figura 5: Faixas de vazão e concentração recomendadas para aplicação de diferentes sistemas de remoção de COVs.



Fonte: adaptado de Delhoménie e Heitz (2005)

As amostragens das emissões gasosas relativas ao estudo de caso revelaram que a vazão varia em torno de 40.000 m³/h, ao passo que a concentração de COVs é cerca de 0,03 g/m³. Logo, com base nos dados compilados por Delhoménie e Heitz (2005), a tecnologia mais recomendável para o controle das emissões gasosas da indústria de reciclagem de polímeros em questão consiste no tratamento biológico.

Portanto, considerando-se os critérios técnicos e econômicos discutidos neste trabalho com base nos dados encontrados na literatura, verificou-se que há indicativos de que os sistemas biológicos constituem a alternativa mais apropriada para tratamento das emissões odoríferas produzidas pela indústria de reciclagem de polímeros em questão. Todavia, a revisão da literatura também apontou que a adição de surfactantes pode ser necessária, elevando os custos de operação desses sistemas. Deste modo, a adsorção aparece como segunda alternativa mais recomendável. As demais técnicas são preteríveis, seja em função da baixa eficiência, seja em função dos altos custos.

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

O levantamento de dados de artigos científicos sobre a performance de sistemas de tratamento de emissões odoríferas evidenciou a inviabilidade da tomada de decisão em função apenas da técnica, uma vez que, a depender das condições experimentais, todas poderiam fornecer resultados satisfatórios. Contudo, a afinidade pela água se mostrou uma característica de grande influência na eficiência dos sistemas que envolvem a transferência de massa entre fases, de modo que o emprego da absorção e dos sistemas biológicos sem a adição de surfactantes são pouco efetivos para remoção de compostos hidrofóbicos.

Considerando-se os dados relativos ao estudo de caso, verificou-se que a composição das emissões geradas pela indústria de reciclagem de polímeros é predominantemente hidrofóbica. Com isso, foi possível constatar que a opção pela lavagem de gases utilizando-se somente água como solvente não constitui uma alternativa eficiente.

Do ponto de vista econômico, a adsorção e o tratamento biológico são as técnicas mais favoráveis, enquanto a oxidação térmica ou catalítica e a absorção se mostraram alternativas preteríveis neste aspecto. Os dados da literatura considerados indicam que, apesar do custo de operação adicional decorrente da adição de surfactantes, o tratamento biológico é a técnica economicamente mais atrativa. Além disso, considerando-se a carga poluente das emissões gasosas da indústria de reciclagem de polímeros, expressa em função da vazão e concentração de COVs, a literatura analisada indicou que os sistemas biológicos constituem a técnica de tratamento mais adequada.

No entanto, importa destacar que tanto na adsorção como no tratamento biológico ocorre geração de resíduos em decorrência das operações de manutenção dos sistemas, como substituição periódica dos recheios, por exemplo. Dessa forma, faz-se necessário gerenciar adequadamente tais resíduos, de modo que sua disposição final não represente riscos ao meio ambiente.

Portanto, tendo-se em vista o levantamento de dados da literatura, bem como as características das emissões gasosas da indústria de reciclagem de polímeros, conclui-se que a adsorção e os sistemas biológicos são as alternativas de tratamento mais recomendáveis. Embora os estudos considerados nessa avaliação tenham indicado que os sistemas biológicos são mais favoráveis, entende-se que é necessário maior grau de detalhamento das condições operacionais e custos envolvidos para uma definição entre ambas as técnicas.

Por fim, no que concerne a trabalhos futuros, sugere-se a realização de uma análise comparativa entre a adsorção e os sistemas biológicos (biofiltro plano e biofiltro percolador), levando-se em consideração a especificação de parâmetros operacionais que influenciam sua eficiência, como comprimento do leito e material de recheio. Então, a partir disso, poder-se-á averiguar, com maior precisão, a relação custo-benefício de cada técnica para a finalidade pretendida e decidir qual é a mais apropriada.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. **A Indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/preview-2020/>>. Acesso em: 19 jul. 2021.
- ÁLVAREZ-HORNOS, F. J.; GABALDÓN, C.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; et al. Biofiltration of ethylbenzene vapours: Influence of the packing material. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 2, p. 269–276, 1, 2008.
- AMOORE, J. E.; HAUTALA, E. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. **Journal of Applied Toxicology**, v. 3, n. 6, p. 272–290, 1983.
- BAIMATOVA, N.; DERBISSALIN, M.; KABULOV, A.; KENESSOV, B. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene by carbon-based adsorbents. **Eurasian Chemico-Technological Journal**, v. 18, n. 2, p. 123–131, 2016.
- BAKHIYA, N.; APPEL, K. E. Toxicity and carcinogenicity of furan in human diet. **Archives of Toxicology**, v. 84, n. 7, p. 563–578, 2010.
- BCB - Calculadora do cidadão**. Disponível em: <<https://www3.bcb.gov.br/CALCIDADA0/publico/exibirFormCorrecaoValores.do?method=exibirFormCorrecaoValores>>. Acesso em: 7 set. 2021.
- BIARD, P. F.; COUVERT, A.; RENNER, C. Intensification of volatile organic compound absorption in a compact wet scrubber at co-current flow. **Chemosphere**, v. 173, p. 612–621, 2017.
- BOGNOLO, G. Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, n. 1–2, p. 41–52, 1999.
- BRASIL. **Lei 12.305**, 2 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 2 ago. 2021
- CAPELLI, L.; DIAZ, C.; ARIAS, R.; BAX C.; IZQUIERDO C.; SEOANE N. S. **Review on odour pollution, odour measurement, abatement techniques**. D-NOSES (Distributed Network for Odour Sensing, Empowerment and Sustainability), 2019.
- CHANG, S. TE; CHOU, M. S.; CHANG, H. Y. Controlling odorous fumes produced by melting recycled polypropylene. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 12, p. 1063–1068, 2012.

CHEREMISINOFF, N. P. T. **Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms**, p. 301–326, 2001.

Cotações e boletins. Disponível em:

<<https://www.bcb.gov.br/estabilidadefinanceira/historicocotacoes>>. Acesso em: 7 set. 2021.

DELHOMÉNIÉ, M.-C.; HEITZ, M. Biofiltration of Air: A Review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 25, n. 1–2, 2005.

DELHOMÉNIÉ, M.-C.; HEITZ, M. Biofiltration of Air: A Review.

<http://dx.doi.org/10.1080/07388550590935814>, v. 25, n. 1–2, p. 53–72, 2008.

DEVINNY, J. S.; DESHUSSES, M. A.; WEBSTER, T. S. Biofiltration for air pollution control. p. 299, 1999.

DEVOS, M.; PATTE, F.; ROUAULT J.; et al. **Standardized human olfactory thresholds**. [s.l.] IRL Press at Oxford University Press, 1990.

EJAZ, N.; AKHTAR, N.; NISAR, H.; NAEEM U. Environmental Impacts Of Improper Solid Waste Management In Developing Countries: A Case Study Of Rawalpindi City. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 142, p. 379–387, 2010.

EPA, U. S. E. P. A. **Control of Volatile Organic Compound Emissions from Manufacture of High-Density Polyethylene, Polypropylene and Polystyrene Resins**, 1983.

ESTRADA, J. M.; LEBRERO, R.; QUIJANO, G.; KRAAKMAN, N. J. R.; MUÑOZ, R. Strategies for Odour Control. **Odour Impact Assessment Handbook**, p. 85–124, 2012.

EVERAERT, K.; BAEYENS, J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 113–139, 2004.

FEPAM - Licenciamento. Disponível em:

<<http://www.fepam.rs.gov.br/licenciamento/Area1/default.asp>>. Acesso em: 20 jul. 2021.

FEPAM Normas Técnicas. Disponível em:

<<http://www.fepam.rs.gov.br/licenciamento/area4/17.asp>>. Acesso em: 19 out. 2021.

FORREST, M. Emissions from processing thermoplastics. **The Annals of Occupational Hygiene**, v. 39, n. 1, p. 35–53, 1995.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 2017.

GOTTFRIED, J. A. Central mechanisms of odour object perception. **Nature Reviews Neuroscience** **2010 11:9**, v. 11, n. 9, p. 628–641, 2010.

GUILLEMOT, M.; OURY, B.; MELIN, S. Identifying thermal breakdown products of thermoplastics. **Journal of occupational and environmental hygiene**, v. 14, n. 7, p. 551–561, 2017.

GUO, J.; GAO, Q. Enhancement of ethylbenzene removal from contaminated gas and corresponding mechanisms in biotrickling filters by a biosurfactant from piggery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 277, p. 111411, 2021.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2801–2812, 2013.

HERMIA, J.; VIGNERON, S. Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction. **Catalysis Today**, v. 17, n. 1–2, p. 349–358, 1993.

IRANPOUR, R.; COX, H. H. J.; DESHUSSES, M. A.; SCHROEDER E. D. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. **Environmental Progress**, v. 24, n. 3, p. 254–267, 2005.

JANG, J.-S.; YEO, S.-D. Adsorption of Ethylbenzene and Tetrachloroethylene Using Natural and Organically Modified Clays. **Separation Science and Technology**, v. 50, n. 4, 2015.

KHAN, F. I.; KR. GHOSHAL, A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, n. 6, p. 527–545, 2000.

LAWSON, R. B.; ADAMS, C. D. Enhanced VOC Absorption Using the Ozone/Hydrogen Peroxide Advanced Oxidation Process. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 49, p. 1315–1323, 1999.

LEMUS, J.; MARTIN-MARTINEZ, M.; PALOMAR, J.; GOMEZ-SAINERO L.; GILARRANZ M. A.; RODRIGUEZ, J.J. Removal of chlorinated organic volatile compounds by gas phase adsorption with activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, p. 246–254, 2012.

LIANG, C.; CHEN, Y. J.; CHANG, K. J. Evaluation of persulfate oxidative wet scrubber for removing BTEX gases. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 571–579, 2009.

LI, T.; LI, H.; LI, C. A review and perspective of recent research in biological treatment applied in removal of chlorinated volatile organic compounds from waste air. **Chemosphere**, v. 250, 2020.

MILLS, B. Review of methods of odour control. **Filtration & Separation**, v. 32, n. 2, p. 147–146, 1995.

MOHAMMAD, B. T.; RENE, E. R.; VEIGA, M. C.; KENNES, C. Performance of a thermophilic gas-phase biofilter treating high BTEX loads under steady- and transient-state operation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 119, p. 289–298, 2017.

OMS. Indoor Air Quality: Organic Pollutants. **EURO Reports and Studies**, p. 1–70, 1989.

PATEL, S. H.; XANTHOS, M. Volatile emissions during thermoplastics processing—a review. **Advances in Polymer Technology**, v. 14, n. 1, p. 67–77, 1995.

QIAN, H.; CHENG, Y.; YANG, C.; et al. Performance and biofilm characteristics of biotrickling filters for ethylbenzene removal in the presence of saponins. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 30, p. 30021–30030, 2018.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, v. 69, p. 24–58, 2017.

SHAREEFDEEN, Z.; SINGH, A. Biotechnology for odor and air pollution control. **Biotechnology for Odor and Air Pollution Control**, p. 1–409, 2005.

SHERMAN, C. The Senses: Smell and Taste | Dana Foundation. **Fact Sheets**, p. 1–2, 2019.

SIQUEIRA, L. C. G. DE. **Tratamento de compostos orgânicos odoríferos tóxicos por biorreatores**. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2011.

SOBRINHO, H.; LUNA, J.; RUFINO R.; PORTO A.; PORTO F.; SARUBBO, L. Biosurfactants: classification, properties and environmental applications. **researchgate.net**, v. 11, 2014.

SPINACÉ, M. A. DA S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

THOMPSON, R. C.; MOORE, C. J.; SAAL, F. S. VOM; SWAN, S. H. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2153, 2009.

TRIMMER, C.; MAINLAND, J. D. The Olfactory System. **Conn's Translational Neuroscience**, p. 363–377, 2017.

TSAI, C. J.; CHEN, M. L.; CHANG, K. F.; CHANG, F. K; MAO, I. F. The pollution characteristics of odor, volatile organochlorinated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from plastic waste recycling plants. **Chemosphere**, v. 74, n. 8, p. 1104–1110, 2009.

VAN GROENESTIJN, J. W.; VAN HEININGEN, W. N. M.; KRAAKMAN, N. J. R. Biofilters based on the action of fungi. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 227–232, 2001.

WANG, L.; YANG, C.; CHENG, Y.; HUANG, J.; YANG, H.; ZENG, G.; LU, L.; HE, S. Enhanced removal of ethylbenzene from gas streams in biotrickling filters by Tween-20 and Zn(II). **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 12, p. 2500–2507, 2014.

WRIGHT, R. H. The perception of odor intensity: physics or psychophysics? **Chemical Senses**, v. 3, n. 1, p. 73–79, 1978.

YAMASHITA, K.; YAMAMOTO, N.; MIZUKOSHI, A.; NOGUCHI, M.; NI, Y.; YANAGISAWA, Y. Compositions of Volatile Organic Compounds Emitted from Melted Virgin and Waste Plastic Pellets. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 59, n. 3, p. 273–278, 2009.

ZARZO, M. Effect of functional group and carbon chain length on the odor detection threshold of aliphatic compounds. **Sensors**, v. 12, n. 4, p. 4105–4112, 2012.

ZHOU, G.; HE, X.; LIU, S.; XIE, H.; FU, M. Phenyl VOCs catalytic combustion on supported CoMn/AC oxide catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, 2015.