

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**TECNOLOGIA ALTERNATIVA PARA TRATAMENTO DE POLUENTES  
GASOSOS CONTENDO COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**

**TIAGO FERREIRA**

**TOLEDO – PR – BRASIL  
2019**

**TIAGO FERREIRA**

**TECNOLOGIA ALTERNATIVA PARA TRATAMENTO DE POLUENTES  
GASOSOS CONTENDO COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração em Monitoramento e Controle Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Camilo Freddy  
Mendoza Morejon

**TOLEDO – PR – BRASIL  
2019**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Ferreira, Tiago

Tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis / Tiago Ferreira; orientador(a), Camilo Freddy Mendoza Morejon, 2019.

104 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. oxidação térmica. 2. tratamento de poluentes gasosos. 3. pirólise de madeira. 4. solventes orgânicos. I. Morejon, Camilo Freddy Mendoza. II. Título.

**TIAGO FERREIRA**

Tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Monitoramento e Controle Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Camilo Freddy Mendoza Morejon

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Ana Paula Sone

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Fabiana Costa de Araujo Schutz

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ - MEDIANEIRA (UTFPR)

Toledo, 8 de março de 2019

*A Silvino Hohnke (in memoriam), meu eterno opa*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por ser essencial em minha existência. Pela força, perseverança e luz, pela fé que me guia.

Aos meus pais e irmãos, por todo amor e amparo. Pessoas fortes, que me apoiaram e se dedicaram para me ver chegar até aqui. Nunca pouparam esforços para que eu alcançasse meus sonhos e que me estimulam a continuar correndo atrás dos meus propósitos. Obrigado por podermos aprender uns com os outros a todo o momento.

Aos amigos que me acompanharam durante a graduação e agora, durante o mestrado. Sem vocês não seria fácil continuar. Que esta amizade e companheirismo possam ser levados pelo o resto de nossas vidas.

Ao meu companheiro Rafael, por me mostrar que não somos nada sem nossos sonhos, e que correr atrás deles é viver. Por me ajudar a levantar a cabeça e seguir em frente, mesmo em horas difíceis. Por me permitir estar ao teu lado.

Aos professores que participaram da minha formação ao longo da pós-graduação, todo conhecimento adquirido foi essencial para minha caminhada. Em especial ao Prof. Dr. Camilo Freddy Mendoza Morejon por esses seis anos de trabalho, desde a iniciação científica, estágio, TCC e agora o mestrado. Obrigado pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo conhecimento repassado e tempo despendido. Pelas orientações, conselhos e conversas, por mostrar que conhecimento é importante, mas saber aplicá-lo é essencial.

Aos professores e funcionários da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Campus de Toledo e, em especial, do curso de Engenharia Química, por me possibilitar este trabalho e principalmente, esta formação. Que este ambiente continue crescendo e se desenvolvendo em todo seu potencial.

A empresa Maqsoft pelo apoio técnico e material na etapa de construção do equipamento desenvolvido. Que a parceria Universidade-Empresa possa continuar gerando resultados relevantes do ponto de vista técnico-científico, beneficiando toda comunidade.

Agradeço também ao apoio financeiro, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vi
LISTA DE TABELAS .....	x
NOMENCLATURA.....	xi
RESUMO .....	xiii
ABSTRACT .....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos .....	2
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1. Poluição atmosférica e qualidade do ar .....	4
2.2. Compostos orgânicos voláteis .....	6
2.2.1. Principais componentes .....	8
2.2.2. Efeitos nocivos .....	8
2.2.2.1. Ozônio troposférico.....	9
2.2.3. Fontes de emissão .....	10
2.3. Tratamentos convencionais de compostos orgânicos voláteis .....	14
2.3.1. Técnicas de recuperação de COV.....	16
2.3.1.1. Absorção .....	16
2.3.1.2. Adsorção .....	16
2.3.1.3. Condensação .....	17
2.3.1.4. Membranas .....	18
2.3.2. Técnicas de destruição de COV.....	19
2.3.2.1. Filtros biológicos.....	19
2.3.2.2. Incineração via chama direta.....	19
2.3.2.3. Oxidação térmica .....	20
2.4. Avanços científicos no tratamento de COV (Estado da arte).....	24
3. METODOLOGIA.....	28
3.1. Caracterização da fonte geradora .....	28
3.2. Caracterização dos poluentes gasosos em estudo.....	29
3.3. Prospecção e análise de métodos, processos e tecnologias convencionais de tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis.....	30
3.4. Desenvolvimento e proposição de tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo COV .....	30
3.4.1. Testes preliminares .....	31

3.5.	Planejamento, projeto e prototipagem da solução tecnológica .....	32
3.5.1.	Projeto e planificação dos desenhos .....	32
3.5.2.	Construção .....	32
3.6.	Operacionalização e testes experimentais .....	33
3.6.1.	Avaliação térmica e tempo de residência .....	35
3.6.2.	Análise qualitativa e quantitativa dos produtos sólidos e gasosos .....	36
3.6.2.1.	Preparação das amostras .....	37
3.6.2.2.	Determinação do teor de umidade.....	37
3.6.2.3.	Determinação do teor de voláteis .....	37
3.6.2.4.	Determinação do teor de cinzas .....	38
3.6.2.5.	Determinação do teor de carbono fixo .....	38
3.7.	Sistematização dos resultados .....	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4.1.	Caracterização da fonte geradora .....	39
4.2.	Caracterização dos poluentes gasosos em estudo.....	48
4.3.	Prospecção e análise de métodos, processos e tecnologias convencionais de tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis.....	56
4.4.	Desenvolvimento e proposição de tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo COV .....	61
4.4.1.	Testes preliminares .....	63
4.5.	Planejamento, projeto e prototipagem da solução tecnológica .....	64
4.5.1.	Projeto e planificação dos desenhos .....	65
4.5.2.	Construção .....	67
4.6.	Operacionalização e testes experimentais .....	73
4.6.1.	Avaliação térmica e tempo de residência .....	80
4.6.2.	Análise qualitativa e quantitativa dos produtos sólidos e gasosos .....	83
4.6.2.1.	Determinação do teor de umidade.....	84
4.6.2.2.	Determinação do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo.....	86
4.7.	Sistematização dos resultados .....	88
	CONCLUSÃO.....	92
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema representativo da distribuição da emissão de compostos orgânicos voláteis nos EUA, em 1999 segundo EPA (2001). Fonte: autoria própria.....	11
Figura 2.2. Poluição atmosférica mundial. Fonte: autoria própria, adaptado de AirVisual Earth, 2018. ....	13
Figura 2.3. Formas de tratamento e controle de emissões atmosféricas. Fonte: autoria própria.....	14
Figura 2.4 - Classificação das tecnologias convencionais de controle de emissão de compostos orgânicos voláteis. Fonte: adaptado de Khan; Ghoshal, (2000).....	15
Figura 2.5 - Esquema representativo de sistema de oxidação térmica. Adaptado de Khan; Ghoshal (2000). ....	21
Figura 2.6 - Avanços científicos em relação ao tratamento de compostos orgânicos voláteis em função do tempo (SCOPUS, 2018). Fonte: autoria própria.....	24
Figura 2.7 - Avanços científicos em relação ao tratamento de compostos orgânicos voláteis em função do país de origem (SCOPUS, 2018). Fonte: autoria própria. ....	25
Figura 2.8 - Avanços científicos em relação ao tratamento de compostos orgânicos voláteis em função do país de origem, recorte da América do Sul (SCOPUS, 2018). Fonte: autoria própria.....	26
Figura 2.9 - Avanços científicos em relação ao tratamento de compostos orgânicos voláteis em função da área de pesquisa (SCOPUS, 2018). Fonte: autoria própria.....	26
Figura 3.1. Modelo utilizado para testes preliminares em bancada. Fonte: autoria própria. ....	31
Figura 3.2. Esquema representando os experimentos realizados. Fonte: autoria própria. ..	34
Figura 4.1 - Resultado da prospecção de empresas nos setores identificados como potencialmente emissores de compostos orgânicos voláteis no Brasil, dados obtidos em Econodata (2018). Fonte: autoria própria.....	41
Figura 4.2 - Resultado da prospecção de empresas nos setores identificados como potencialmente emissores de compostos orgânicos voláteis no Paraná, dados obtidos em Econodata (2018). Fonte: autoria própria.....	41
Figura 4.3 - Resultado da prospecção de empresas nos setores identificados como potencialmente emissores de compostos orgânicos voláteis em Toledo – PR, dados obtidos em Econodata (2018). Fonte: autoria própria.....	42

Figura 4.4 – Resultado do mapeamento das empresas metalúrgicas e/ou funilarias do município de Toledo - PR. Fonte: autoria própria, mapa adaptado de Toledo (2018).....	43
Figura 4.5 – Resultado do mapeamento das empresas de comércio de combustíveis no município de Toledo - PR. Fonte: autoria própria, mapa adaptado de Toledo (2018).....	44
Figura 4.6 – Resultado do mapeamento das empresas de fabricação de equipamentos do município de Toledo – PR. Fonte: autoria própria, mapa adaptado de Toledo (2018). .....	45
Figura 4.7 – Resultado do mapeamento das empresas de chapeação e pintura de automóveis do município de Toledo - PR. Fonte: autoria própria, mapa adaptado de Toledo (2018). .....	46
Figura 4.8 – Mapa consolidado da localização de empresas com potencial de geração de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis no município de Toledo - PR. Fonte: autoria própria, mapa adaptado de Toledo (2018). .....	47
Figura 4.9 - Estimativa de emissões anuais de compostos orgânicos voláteis nos setores analisados no cenário brasileiro. Fonte: autoria própria.....	50
Figura 4.10 - Estimativa de emissões anuais de compostos orgânicos voláteis nos setores analisados no cenário do Paraná. Fonte: autoria própria. ....	51
Figura 4.11 - Estimativa de emissões anuais de compostos orgânicos voláteis nos setores analisados no cenário da cidade de Toledo-PR. Fonte: autoria própria. ....	53
Figura 4.12. Esquema representando o processo de tratamento de superfícies em automóveis e/ou peças metálicas. Fonte: autoria própria. ....	53
Figura 4.13. Esquema representando o processo de pintura por aspersão. Fonte: autoria própria.....	54
Figura 4.14. Resultado da proposição da configuração da tecnologia: a) chama do material em combustão aquecendo o sistema; b) chama mantida pelos gases combustíveis gerados no processo. Fonte: autoria própria. ....	62
Figura 4.15 - Teste preliminar com módulo experimental. Fonte: autoria própria. ....	63
Figura 4.16 – Representação do tanque interno: a) indicado no interior do equipamento e as dimensões nomeadas; b) detalhes das alças e travas. Fonte: autoria própria. ....	65
Figura 4.17 – Desenhos do projeto do equipamento de tratamento de compostos orgânicos voláteis: a) vista superior; b) vista isométrica. Fonte: autoria própria. ....	66
Figura 4.18 - Representação dos componentes do equipamento montado. Fonte: autoria própria.....	67

Figura 4.19. Chapas de aço utilizadas para construção: a) chapas inteiras; b) retalhos de aço utilizados em peças menores. Fonte: autoria própria. ....	67
Figura 4.20. Corte das chapas de aço: a) em guilhotina industrial; b) em máquina de corte plasma. Fonte: autoria própria. ....	68
Figura 4.21. Conformação das partes cilíndricas utilizando: a) dobradora industrial; b) calandra simples motorizada para chapas. Fonte: autoria própria. ....	68
Figura 4.22. Montagem e soldagem da tecnologia proposta. Fonte: autoria própria. ....	69
Figura 4.23. Detalhes das peças finalizadas: a) tanque interno; b) bandeja; c) válvula manual da chaminé. Fonte: autoria própria. ....	69
Figura 4.24. Comparação entre desenho do projeto e o equipamento finalizado. Fonte: autoria própria. ....	70
Figura 4.25. Equipamento montado: a) fechado; b) com porta aberta; c) com portas abertas e tanque interno e bandeja inseridos. Fonte: autoria própria. ....	70
Figura 4.26. Representação do volume total e do volume do tanque interno. Fonte: autoria própria. ....	71
Figura 4.27. Montagem do soprador com bocal de saída: a) vista superior; b) medição de velocidade média do ar com anemômetro. Fonte: autoria própria. ....	72
Figura 4.28. Montagem do soprador utilizando base de liquidificador, detalhe da utilização da: a) hélice maior; b) hélice menor. Fonte: autoria própria. ....	72
Figura 4.29. Preparação das amostras de lenha para os experimentos. Fonte: autoria própria. ....	73
Figura 4.30. Amostras cortadas nas três dimensões a serem avaliadas: a) menores que 20 mm; b) menores que 40 mm; e c) menores que 60 mm Fonte: autoria própria. ....	73
Figura 4.31. Amostras de lenha inseridas no tanque interno. Bateladas de 1 a 7, em sequência, conforme indicado. Fonte: autoria própria. ....	74
Figura 4.32. Preparação do sistema de oxidação térmica para testes. Fonte: autoria própria. ....	74
Figura 4.33. Sistema sendo operado, detalhe das chamas do material em combustão e aquecimento do sistema. Fonte: autoria própria. ....	75
Figura 4.34. Estágios observados durante procedimento experimental: a) liberação de mistura de gases não combustível; b) início da combustibilidade; c) chama forte e constante; d) diminuição da liberação dos gases combustíveis. Fonte: autoria própria. ....	76

- Figura 4.35. Sistema com chama constante: a) sem utilização do soprador; b) com sistema do soprador ligado, aumentando circulação dos gases no sistema. Fonte: autoria própria. 77
- Figura 4.36. Material lenhoso após a carbonização na tecnologia desenvolvida: a) batelada 1 (20mm); b) batelada 2 (40mm); c) batelada 4(60 mm); d) batelada 7 (sem fragmentação). Fonte: autoria própria. .... 77
- Figura 4.37. Amostras de madeira e do carvão gerado por cada uma das granulometrias avaliadas. Fonte: autoria própria. .... 78
- Figura 4.38. Perfil de temperatura para as bateladas 1, 2 e 4 (utilizando 2 kg de lenha com dimensões menores que 20, 40 e 60 mm, respectivamente) com detalhes dos tempos de início e fim da chama. Fonte: autoria própria..... 81
- Figura 4.39. Perfil de temperatura para as bateladas 2 e 5 (utilizando 2 e 5 kg de lenha com dimensões menores que 40 mm) com detalhes dos tempos de início e fim da chama. Fonte: autoria própria. .... 82
- Figura 4.40. Perfil de temperatura para as bateladas 4 e 6 (utilizando 2 e 5 kg de lenha com dimensões menores que 60 mm) com detalhes dos tempos de início e fim da chama. Fonte: autoria própria. .... 83
- Figura 4.41. Amostras do carvão gerado trituradas e peneiradas. Fonte: Autoria própria.. 83
- Figura 4.42. Resultado da análise química imediata do carvão vegetal gerado (amostras 1 a 7) e da amostra de lenha (amostra 8). Fonte: autoria própria. .... 86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos poluentes atmosféricos .....	6
Tabela 2.2 - Classificação dos principais compostos orgânicos voláteis e aplicação industrial.....	8
Tabela 3.1. Proporções utilizadas para dimensionamento do equipamento.....	32
Tabela 4.1. Resultado do levantamento de atividades com potencial de emissão de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis identificados conforme Classificação Nacional de Atividades Econômicas.....	39
Tabela 4.2 – Resultado da estimativa do potencial de geração de emissões de COV nos setores analisados, no cenário brasileiro.....	49
Tabela 4.3 – Resultado da estimativa do potencial de geração de emissões de COV nos setores analisados no cenário do estado do Paraná.....	50
Tabela 4.4 – Resultado da estimativa do potencial de geração de emissões de COV nos setores analisados no cenário do município de Toledo-PR. ....	52
Tabela 4.5. Balanço de massa para estimativa da emissão de COV em uma metalúrgica de pequeno porte seguindo instruções da SEMA (2014). ....	55
Tabela 4.6 - Resultado da busca de anterioridade na base de dados do INPI (continua)...	57
Tabela 4.7 – Resultado da busca de anterioridade na base de dados Espacenet. ....	60
Tabela 4.8 - Resultados do teste preliminar .....	64
Tabela 4.9. Características técnicas do equipamento. ....	71
Tabela 4.10. Velocidades médias de ar obtidas com anemômetro digital para seleção da hélice e da velocidade do motor para o soprador. ....	72
Tabela 4.11. Resultados da determinação de massa e rendimento de carvão das bateladas nos testes experimentais. ....	79
Tabela 4.12. Temperatura máxima da chama obtida durante os procedimentos experimentais.....	80
Tabela 4.13. Resultado da determinação do teor de umidade do carvão e da madeira (em %). ....	84
Tabela 4.14. Resultados do teste de Tukey para médias dos teores de umidade das amostras, com $\alpha=0,05$ de significância ( $p\text{-valor}=0,0115$ ).....	85

## NOMENCLATURA

A – Área da seção transversal

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

B – número de peças pintadas em um mês

CEE – Comunidade Econômica Europeia

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CNAE – Classificação Nacional de Atividades Econômicas

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV – Compostos orgânicos voláteis

EPA – Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)

EPO – European Patent Office

GLP – Gás liquefeito de petróleo

GN – Gás natural

INPI – Instituto Nacional de Proteção Industrial

LSE – Limite superior de explosividade

m – massa

MMA – Ministério do Meio Ambiente

NO<sub>x</sub> – Óxidos de nitrogênio

OMS – Organização Mundial da Saúde

PCS – Poder calorífico superior

ppm – Parte por milhão

PVC – Policloreto de vinila

Q – Vazão

RGC – rendimento gravimétrico do carvão

RS – massa de VOC removida pelo processo

S – área superficial por peça

SEMA – Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná

SOLV – massa de solvente

T<sub>c</sub> – Teor de cinzas

T<sub>cf</sub> – Teor de carbono fixo

TOC – teor de carbono orgânico

T<sub>u</sub> – Teor de umidade

T<sub>v</sub> – Teor de voláteis

v – Velocidade média de ar

V – Volume útil

VC – emissão expresso como carbono total

VE – emissão média mensal de COV

VOC – teor de COV do produto de revestimento

τ – tempo de residência

# **TECNOLOGIA ALTERNATIVA PARA TRATAMENTO DE POLUENTES GASOSOS CONTENDO COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**

**AUTOR: TIAGO FERREIRA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. CAMILO FREDDY MENDOZA MOREJON**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 08 de março de 2019. 104 p.

## **RESUMO**

Compostos orgânicos voláteis (COV) são substâncias reativas e oxidantes atmosféricos que causam problemas no ambiente e na saúde dos sistemas vivos. Os processos convencionais para tratamento de poluentes gasosos contendo COV apresentam diversas limitações técnicas e econômicas, principalmente em relação a sua aplicação em pequenos empreendimentos. Neste contexto, o objetivo do trabalho foi o desenvolvimento de uma tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo COV. A metodologia contemplou a caracterização da fonte geradora de COV e dos poluentes gasosos em estudo, a prospecção e análise de métodos, processos e tecnologias convencionais de tratamento, o desenvolvimento e proposição da tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo COV, o planejamento, projeto e prototipagem da solução tecnológica, a operacionalização e testes experimentais e a sistematização dos resultados. Os resultados mais relevantes do trabalho foram: a explicitação da estimativa da emissão anual de 209.824 toneladas de COV a nível nacional, dos quais, 104 toneladas correspondem ao município de Toledo-PR; a prospecção tecnológica que apontou oportunidades de inovações incrementais no desenvolvimento da tecnologia com base da oxidação térmica para a desintegração dos COV com geração de combustível auxiliar por meio da pirólise de material lenhoso e produção de carvão vegetal; um protótipo, construído por meio de parceria Universidade-empresa, o qual, durante os experimentos, atingiu temperaturas de chama acima de 460 °C, garantindo a oxidação dos COV tipicamente emitidos pelas fontes avaliadas, bem como a autonomia de até 145 minutos utilizando 10 kg de lenha sem

fragmentação; a obtenção de subprodutos com valor de mercado (carvão resultante do processo com teores de umidade entre 2,04 – 2,94%, de material volátil entre 28,2 – 42,0%, de cinzas entre 3,6 – 5,7% e de carbono fixo entre 53,6 – 68,0%) em conformidade com as faixas de caracterização de carvão vegetal comercial, comprovado pela análise de qualidade; e pelo atendimento dos requisitos de proteção intelectual a solução tecnológica resultante do trabalho se encontra em fase de patenteamento junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI. Dessa forma, o presente trabalho contribui com soluções tecnológicas não convencionais para o tratamento dos poluentes gasosos contendo COV.

**Palavras-chave:** oxidação térmica, carbonização de madeira, pirólise, tratamento de poluentes gasosos, solventes orgânicos.

# **ALTERNATIVE TECHNOLOGY FOR TREATMENT OF GAS POLLUTANTS CONTAINING VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS**

**AUTHOR: TIAGO FERREIRA**

**SUPERVISOR: CAMILO FREDDY MENDOZA MOREJON**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on March, 8th 2019. 104 p.

## **ABSTRACT**

Volatile organic compounds (VOC) are reactive substances and atmospheric oxidants that cause problems for the environment and health of living systems. Conventional processes for the treatment of gaseous pollutants containing VOC present several technical and economic limitations, especially in relation to their application in small enterprises. In this context, the objective of the study was the development of an alternative technology for the treatment of gaseous pollutants containing VOC. The methodology included the characterization of the sources of VOC and gaseous pollutants under study, the prospection and analysis of conventional treatment methods, processes and technologies, the development and proposition of the alternative technology for the treatment of gaseous pollutants containing VOC, the project and prototyping of the technological solution, the operationalization, experimental tests and the systematization of the results. The most relevant results of the work were: an explicitation of the estimated annual emission of 209,824 tonnes of VOC at national level, which 104 tonnes correspond to the municipality of Toledo-PR; the technological prospection that indicated opportunities for incremental innovations in the development of technology based on thermal oxidation for the disintegration of VOC with auxiliary fuel generation through the pyrolysis of woody material and the production of charcoal; a prototype, built through a University-company partnership, which, during the experiments, reached flame temperatures above 460 °C, guaranteeing the oxidation of the VOC typically emitted by the evaluated sources, as well as the autonomy of up to 145 minutes using 10 kg of wood without fragmentation; the generation of a byproduct with commercial value (the coal resulting from the process with

moisture contents between 2.04 - 2.94%, volatile material between 28.2 - 42.0%, ashes between 3.6 - 5.7 % and fixed carbon between 53.6 - 68.0%) according to the commercial charcoal characterization ranges, as evidenced by the quality analysis; and for meeting the intellectual protection requirements, the technological solution resulting from the work is in the process of being patented by the National Institute of Industrial Property (INPI). Thus, the present study contributes with unconventional technological solutions for the treatment of gaseous pollutants containing VOC.

**Keywords:** thermal oxidation, carbonization of wood, pyrolysis, treatment of gaseous pollutants, organic solvents.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e as conquistas tecnológicas do ser humano desencadeiam condições para a melhoria da qualidade de vida dos indivíduos que delas se beneficiam, ao mesmo tempo em que aumentam a responsabilidade de cada cidadão em relação à preservação do meio ambiente. O setor industrial converte recursos e materiais em inúmeros produtos, ao mesmo tempo em que gera resíduos sólidos, líquidos e gasosos.

O cenário atual de expansão das atividades industriais e do consumo torna questões relacionadas com gestão e gerenciamento de resíduos cada vez mais complexas. Partindo do atendimento de questões relacionadas à saúde humana e a preservação do meio ambiente, o tratamento de resíduos deve fazer parte da preocupação das indústrias e das pesquisas científicas realizadas.

A poluição atmosférica decorre de diversas atividades humanas, mais expressivamente da queima de combustíveis fósseis e das emissões industriais. Estas atividades são as maiores responsáveis pela alteração da qualidade do ar, devido ao aumento da concentração de algumas substâncias poluentes que podem estar naturalmente presentes na atmosfera (SZWARC *et al.*, 2014).

Dentre os poluentes gasosos que representam preocupação estão os compostos orgânicos voláteis (COV). Estes compostos são uma expressiva classe de poluentes atmosféricos, que inclui inúmeras substâncias, comumente encontrados na atmosfera. Alguns destes compostos são gerados naturalmente no metabolismo vegetal, erupções vulcânicas, decomposição, e diversos outros processos naturais. Porém, são encontrados em níveis mais altos em centros urbanos e áreas industriais. Muitos COV são substâncias tóxicas e estudos apontam alguns compostos como potencialmente cancerígenos (JUNQUEIRA, 2005).

A preocupação com o controle das emissões destes compostos tornou-se mais expressiva por conta da relação entre estes compostos e alguns problemas ambientais. Em presença de radiação ultravioleta estes compostos são os principais responsáveis pela formação de ozônio troposférico e de outras substâncias oxidantes, causando o fenômeno conhecido como *smog* fotoquímico (JACOBSON, 2012).

Existem diversos métodos e tecnologias para o controle de emissões e/ou o tratamento de COV implantados em indústrias de grande porte, sendo que os mais empregados são a adsorção e a oxidação térmica (NAGAMATO, 2010). A adsorção é

empregada em grandes polos industriais para processos em que o composto orgânico volátil tem alto valor agregado e alta concentração na corrente gasosa, para recuperação da substância, viabilizando os altos custos operacionais. A oxidação térmica também é uma tecnologia consolidada em grandes plantas industriais, com incineradores com capacidades que podem chegar a 500.000 ft<sup>3</sup>/min e custos de milhões de dólares. (SCHIRMER, 2008)

Além dos custos de instalação, existe também a necessidade de utilização de um combustível auxiliar (geralmente gás natural ou gás liquefeito de petróleo (GLP)) para alcançar as temperaturas necessárias para que ocorram as reações. Este fato aumenta o custo de operação, inviabilizando a implantação em empreendimentos de menor escala.

Em empresas de pequeno e médio porte existem limitações nas tecnologias disponíveis para tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis. A maior parte das empresas que apresentam emissões destes compostos trabalham apenas com um sistema de ventilação e exaustão para remover os poluentes do recinto, liberando para atmosfera sem nenhum controle ou tratamento.

Dentre as poucas empresas que empregam algum método de tratamento das emissões gasosas, grande parte utiliza cortinas d'água, técnica que apenas gera outro tipo de resíduo (resíduo líquido contaminado) que, de mesma forma, precisa de um tratamento posterior. Ou seja, é um processo que apenas transfere o poluente para outro meio.

Neste contexto, buscando alternativas para atenuar as emissões de COV na atmosfera, e, conseqüentemente, diminuir seus efeitos sobre o meio ambiente e a saúde humana, constatou-se a necessidade do estudo e desenvolvimento de soluções tecnológicas viáveis, principalmente para os pequenos geradores de poluentes gasosos contendo COV, de uso versátil, com praticidade e baixo custo operacional, e ao mesmo tempo, com flexibilidade no uso em diversas fontes de geração de poluentes gasosos contendo COV.

## **1.1. Objetivos**

O objetivo geral do trabalho foi o desenvolvimento de uma tecnologia alternativa para tratamento de efluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis gerados em metalúrgicas, funilarias, chapeação, pintura automotiva, fabricação de máquinas e equipamentos e processos de tratamentos de superfície.

Os objetivos específicos do trabalho foram: 1) caracterizar a fonte geradora dos poluentes gasosos (oficinas de pintura, metalúrgicas e processos de tratamento de

superfície, transporte e armazenamento de combustíveis, fabricação de máquinas e equipamentos); 2) caracterizar os poluentes gasosos em estudo; 3) prospectar e analisar os métodos, processos e as tecnologias convencionais de tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis; 4) desenvolver e propor uma tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo COV; 5) planejar, projetar, construir e executar a prototipagem da solução tecnológica em fase de desenvolvimento; 6) operacionalizar e testar o funcionamento do equipamento; e 7) sistematização dos resultados.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Buscando entendimento da temática proposta e dos objetivos do trabalho, o referencial teórico compreendeu o levantamento e estudo dos conceitos e fundamentos acerca do tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV). Mais especificamente buscou-se contextualizar os conceitos relacionados à poluição atmosférica e parâmetros de qualidade do ar, descrever os principais tipos de poluentes gasosos com foco nos COV, explicitando os aspectos gerais, as classes de substâncias englobadas, principais fontes de emissão e efeitos nocivos.

Finaliza-se este capítulo com a apresentação do estado da arte, movido pela necessidade de explicitar a fronteira do conhecimento tecnológico dentro da área de estudo.

### 2.1. Poluição atmosférica e qualidade do ar

O planeta Terra está envolto por uma camada gasosa, denominada atmosfera. Esta camada é composta por uma mistura de gases dos quais o nitrogênio é o mais abundante. Estendendo-se por centenas de quilômetros acima da superfície do globo terrestre, a atmosfera pode ser dividida pelas variações verticais de temperatura e composição em quatro níveis. A troposfera é a camada mais próxima da superfície terrestre e concentra cerca de 75% da massa da atmosfera (MENDONÇA; DANNI-OLIVEIRA, 2007).

Os estudos referentes à poluição atmosférica focam nos primeiros quilômetros da troposfera já que é nesta faixa que se concentram os gases em contato com a biosfera (animais, plantas, seres humanos, etc...), além de ser a região onde ocorrem os fenômenos meteorológicos (ÁLVARES Jr. *et al.*, 2002).

A mistura de gases que compõe a atmosfera é relativamente estável ao longo da existência do planeta. Segundo Macintyre (1990), o ar puro é composto, aproximadamente, por: nitrogênio, gases raros e hidrogênio (79,00%), oxigênio (20,97%) e dióxido de carbono (0,03%). Naturalmente, água na forma de vapor está presente em quantidades que variam de 0 a 3%, conforme umidade relativa e temperatura do ar (ÁLVARES Jr *et al.*, 2002). Além destas, centenas de outras substâncias estão presentes na atmosfera e podem ser emitidas de fontes naturais ou provenientes da atividade humana. Estas substâncias aparecem geralmente em quantidades traços, porém, influenciam direta ou indiretamente na qualidade de vida da população (BAIRD, 1998).

A modificação da composição ou do aspecto da massa de ar caracteriza a poluição atmosférica. Já a contaminação do ar ocorre quando existe ameaça à saúde humana, de plantas ou animais (RUPPENTHAL, 2014).

A presença de indústrias e o tráfego de veículos são apontados como grandes fontes de poluentes e alteram a composição atmosférica. Queimadas e eventuais incêndios também ocasionam alterações, porém de caráter ocasional (MACINTYRE, 1990).

O crescimento da atividade industrial e a urbanização têm sido responsáveis pelo aumento da geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Desde a Revolução Industrial (século XVIII), o crescimento urbano e industrial intensificou a emissão de poluentes a partir da queima de combustíveis fósseis, do desmatamento de florestas e de outras atividades para exploração de recursos (USEPA, 2016).

A qualidade do ar é o termo utilizado, normalmente, para caracterizar o grau de poluição na atmosfera. Os padrões de qualidade do ar, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), podem variar de acordo com a abordagem adotada para balancear riscos à saúde, viabilidade técnica, considerações econômicas e diversos outros fatores políticos e sociais. As diretrizes recomendadas pela OMS levam em conta esta heterogeneidade e, reconhecem que, ao formularem políticas de qualidade do ar, deve se considerar cuidadosamente as circunstâncias locais (MMA, 2018).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA) (2018), no Brasil os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 3/1990. De acordo com esta resolução, um poluente atmosférico é:

qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Uma gama de substâncias pode se enquadrar como poluente atmosférico. Nesse cenário, os poluentes podem ser classificados como primários, quando são emitidos diretamente pela fonte poluidora, ou secundários, quando são formados na atmosfera por meio de reações entre os poluentes primários e componentes naturais (RUPPENTHAL, 2014). Diferentes classes de substâncias podem caracterizar-se como poluentes atmosféricos, as principais classes de poluentes podem ser visualizadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classificação dos poluentes atmosféricos

Classe (compostos)	Características
Compostos de enxofre (SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , sulfatos, H <sub>2</sub> S, tióis, dissulfeto de carbono)	As fontes naturais estão relacionadas à degradação biológica, emissões vulcânicas, evaporação da água dos oceanos e presentes em alguns solos. As fontes antrópicas são: combustão de madeiras, óleo diesel, petróleo bruto.  A maior parte é oriunda da combustão de gasolina e diesel em transporte e queima de combustíveis em geradores de vapor e eletricidade. São gases de cor marrom avermelhada e muito irritantes. Participam da formação de ozônio troposférico e da chuva ácida.
Compostos de nitrogênio (NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , nitratos)	São substâncias com alta pressão de vapor, geralmente no estado vapor em temperatura ambiente. Tem como principal característica a reatividade com outros compostos atmosféricos, causando reações fotoquímicas.
Compostos orgânicos voláteis (Hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, etc...)	Gás incolor, inodoro e insípido originado da combustão incompleta de combustíveis orgânicos, tais como combustíveis fósseis e biomassa. Altas concentrações em áreas de intensa circulação de veículos. Possui efeito asfíxiante devido a sua afinidade com a hemoglobina do sangue, impedindo a respiração celular.
Monóxido de carbono (CO)	Conjunto de poluentes, de tamanho reduzido, disperso na atmosfera. Quanto menores as partículas, maiores são os efeitos provocados porque penetram mais profundamente no trato respiratório. O material particulado também reduz a visibilidade na atmosfera.
Material particulado	

Fonte: adaptado de MMA (2018)

Estas substâncias poluentes podem ter maior ou menor impacto na qualidade do ar, conforme a sua composição química, concentração na massa de ar e condições meteorológicas (ÁLVARES Jr *et al.*, 2002).

## 2.2. Compostos orgânicos voláteis

Dentre os vários contaminantes atmosféricos oriundos das atividades industriais, apresentam-se os compostos orgânicos voláteis (COV). Em geral, estas substâncias são

definidas como compostos contendo átomos de carbono em sua estrutura molecular, com alta pressão de vapor, facilmente vaporizados nas condições de temperatura e pressão ambiente (KHAN; GHOSHAL, 2000).

Segundo a resolução nº016/2014 da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná (SEMA, 2014) os COV são substâncias que possuem ponto de ebulição de até 130°C na pressão atmosférica e podem contribuir na formação dos oxidantes fotoquímicos.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), os COV são definidos como substâncias orgânicas contendo carbono e hidrogênio, exceto o metano, as quais podem ter seus átomos substituídos parcialmente ou totalmente por outros átomos, e que se encontram no estado de gás ou vapor nas condições de utilização. Esta definição exclui o metano, que não reage com os NO<sub>x</sub> presente na atmosfera (MARTIN *et al.*, 1998).

Na lista dos países da Comunidade Econômica Europeia (CEE), a designação dessas substâncias está fundamentada sobre critérios de toxicidade, de persistência e de bioacumulação.

Em geral, dentre os COV, encontra-se uma ampla diversidade de compostos orgânicos que, nas condições de trabalho, estão no estado gasoso ou têm uma pressão de vapor suficientemente elevada. Estes compostos são principalmente hidrocarbonetos saturados ou insaturados, hidrocarbonetos aromáticos e clorados, ésteres, cetonas, álcoois e aminas (POPESCU *et al.*, 1998).

A maioria dos hidrocarbonetos, incluindo orgânicos nitrogenados, clorados e sulfurados são designados como compostos orgânicos voláteis. Estes compostos são geralmente encontrados em indústrias que operam com utilização de solventes orgânicos causando, sobretudo, prejuízos à saúde humana, ambiente e materiais em geral (CHU *et al.*, 2001).

A Resolução CONAMA nº 08/90 estabelece os padrões de emissão de poluentes do ar para processos de combustão externa em fontes fixas e a Resolução CONAMA nº 16/95 define limites de emissão para gases de escapamento de veículos automotores. Porém, nenhuma dessas resoluções aborda a questão das emissões atmosféricas por compostos orgânicos voláteis, que não encontram-se inseridos nessa padronização nacional.

Em relação à legislação ambiental estadual, a Resolução da Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Paraná – SEMA nº016/2014 define critérios de controle da qualidade do ar. Nesta resolução os empreendimentos que trabalham com tratamento de superfícies devem realizar a estimativa de emissão de COV, por meio de balanços de massa. Para taxas de emissão acima de 3,0 kg/h, é exigido que a emissão seja calculada em função da área superficial tratada, sendo o padrão de 120g de COV/m<sup>2</sup> de superfície total para pintura de veículos de passeio e 160 g de COV/m<sup>2</sup> de superfície total para veículos de grande porte (SEMA, 2014).

### 2.2.1. Principais componentes

Os COV podem ser classificados de acordo com suas características e estrutura química. Na Tabela 2.2 estão descritas algumas dessas classes e suas aplicações industriais.

Tabela 2.2 - Classificação dos principais compostos orgânicos voláteis e aplicação industrial

Classe	Aplicação industrial
Hidrocarbonetos alcanos	Combustíveis de uso industrial, comercial e doméstico, matéria-prima para obtenção de produtos químicos.
Hidrocarbonetos aromáticos	Formulações de produtos como: petroquímicos, tintas, medicamentos e detergentes.
Hidrocarbonetos halogenados	Tintas, adesivos, manufatura de medicamentos, síntese de polímeros, solventes em reações químicas e agentes de limpeza.
Álcoois e cetonas	Cosméticos e produtos de cuidados pessoais, aerossóis, diluentes de tintas e adesivos.
Ésteres	Plásticos, resinas, perfumes, plastificantes, aromatizantes.
Éteres	Resinas, tintas, vernizes, corantes, sabões, cosméticos.
Aldeídos	Cosméticos, adesivos plásticos, materiais de construção, produtos de limpeza, desinfetantes, carpetes e tecidos.
Terpenos	Desodorizantes perfumados, polidores, tecidos, amaciantes de roupas, bebidas, alimentos.

Fonte: adaptado de Ribeiro (2017)

### 2.2.2. Efeitos nocivos

De um modo geral, os compostos orgânicos voláteis representam uma ameaça para os seres vivos tanto por mecanismos diretos quanto indiretos. Alguns compostos afetam os sentidos devido ao seu odor, enquanto outros exercem efeitos narcóticos. Dentre os efeitos

tóxicos, os mais comuns incluem irritação da mucosa, problemas renais, hepáticos, neurológicos e sanguíneos (CRUMP, 1995).

Em relação à saúde e segurança dos trabalhadores expostos aos COV em indústrias, estudos apontam diversas complicações. Tsai *et al.* (1997) relatam síndromes neurológicas resultantes da exposição ocupacional que podem variar em função do tipo de material produzido e dos tipos de solventes utilizados. Lemaster *et al.* (1999) indicam uma significativa associação entre a exposição ocupacional e a queda na contagem e na mobilidade de espermatozoides de trabalhadores do setor de pintura de manutenção em aviões. Além de observar maior ocorrência de má formação nos fetos.

Em relação aos impactos ambientais, a emissão de poluentes gasosos é capaz de alterar o ecossistema de maneira global. O lançamento de alguns COV, como clorofluorometanos e demais compostos clorados na atmosfera, por exemplo, pode aumentar a absorção e emissão de radiação infravermelha, afetando clima e temperatura do planeta. Ainda, quando em combinação com NO<sub>x</sub>, em presença de luz, essas substâncias sofrem oxidação fotoquímica, produzindo ozônio troposférico, fenômeno conhecido como “*smog* fotoquímico” (KHAN; GHOSHAL, 2000).

#### **2.2.2.1. Ozônio troposférico**

Em camadas mais elevadas da atmosfera (estratosfera e parte superior da troposfera) existe uma concentração de ozônio (O<sub>3</sub>) capaz de proteger a vida no planeta ao filtrar os raios ultravioleta provenientes da radiação solar. A existência da camada de ozônio na estratosfera é necessária, porém o excesso deste componente nas camadas mais próximas à superfície é prejudicial à saúde, dada sua atividade oxidante (MACINTYRE, 1990).

O fenômeno conhecido como “*smog* fotoquímico” acontece devido presença de hidrocarbonetos e NO<sub>x</sub> na presença de luz solar. Ele representa a formação de substâncias oxidantes, como o ozônio, peróxido de hidrogênio, peróxidos orgânicos, nitrato de peroxiacetila e nitrato de peroxibenzoíla. Muitas áreas urbanas em todo mundo sofrem com altos níveis de ozônio troposférico (CETESB, 2017).

A formação do ozônio troposférico depende da presença de luz solar, portanto observa-se uma variação da concentração das espécies envolvidas ao longo do dia. A formação destes poluentes acontece algum tempo depois da emissão e a certa distância da

fonte dos poluentes primários (WHO, 2014). Como se trata de uma atmosfera fortemente oxidante, o *smog* pode ocasionar redução da visibilidade e intensidade da radiação solar direta. Além disso, pode causar tosse, espirros e irritações nas mucosas e redução da taxa de fotossíntese, reduzindo o crescimento de plantas mesmo sem apresentar lesões visíveis na mesma (MANAHAN, 1994).

### **2.2.3. Fontes de emissão**

As concentrações de COV na atmosfera são influenciadas pela emissão, dispersão, deposição e reações fotoquímicas. As emissões podem ser resultado tanto da atividade humana quanto, em menor escala, de fontes naturais (processos biogênicos). Os principais processos biogênicos incluem: as emissões provenientes de incêndios naturais, erupções vulcânicas e processos de decomposição, tais como processos anaeróbios em pântanos (DERWENT, 1995). Ainda entre as fontes naturais encontram-se as zonas geológicas onde o subsolo armazena gases naturais ou óleos de petróleo. E além destas, são consideráveis as emissões de terpenos por certas variedades de plantas e árvores (POPESCU *et al.*, 1998).

Em 1990, nos Estados Unidos, a regulamentação da Emenda do “Clean Air Act” identificou o transporte e armazenamento de combustíveis como a maior fonte de poluição atmosférica por hidrocarbonetos voláteis (CAPULLI; NOVELLO, 2007).

Watson e Jones (1992) desenvolveram um estudo com estimativas globais das fontes geradoras de poluentes gasosos. Segundo a pesquisa, 16% dos COV emitidos tinham como fonte o consumo, estocagem e transporte de gasolina e outros combustíveis fósseis, 7% eram emitidos por indústrias químicas variadas, outros 7% pelo uso de solvente em operações industriais e 2% em operações de tratamento de superfície.

No âmbito internacional, a Figura 2.1 apresenta o consolidado da emissão de poluentes gasosos nos Estados Unidos para o ano de 1999, segundo relatório das estimativas de emissões de poluentes atmosféricos publicado pela EPA (United States Environmental Protection Agency).

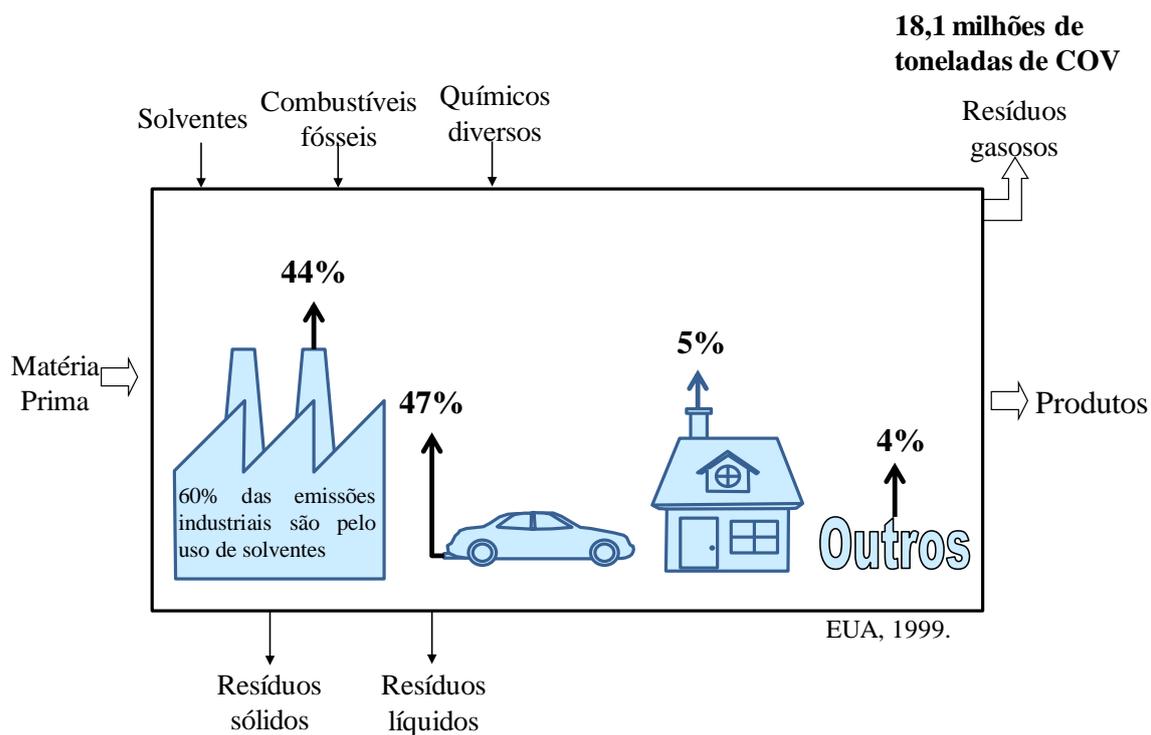


Figura 2.1. Esquema representativo da distribuição da emissão de compostos orgânicos voláteis nos EUA, em 1999 segundo EPA (2001). Fonte: autoria própria.

Do total de 18,1 milhões de toneladas de COV lançadas na atmosfera dos EUA em 1999, a maior parte das emissões tiveram origem nos veículos automotores, incluindo carros, motos, caminhões, etc... Além destes, aproximadamente 44% das emissões foram originadas em processos industriais, dos quais, mais de 60% foi pelo uso de solventes orgânicos nos processos. Utilização de combustíveis para aquecimento em residências e outros tipos de emissão contabilizaram menos de 10% do total (EPA, 2001).

Ueda e Tomaz (2011) estudaram a presença de hidrocarbonetos na atmosfera da Região Metropolitana de Campinas, sendo que do total emitido, 82,5% foram identificados como oriundos de fontes veiculares e 17,5% de fontes industriais, indicando que os veículos são os principais responsáveis pela presença destes compostos na atmosfera da região.

O desenvolvimento de tecnologias, relacionadas tanto à estrutura do motor ou do sistema de escapamento (mais especificamente do catalisador), como na busca por novos combustíveis e formas de energia, vem sendo realizado buscando diminuir a emissão e os efeitos nocivos para o meio ambiente e a saúde (SQUAIELLA, 2010).

Segundo dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2017), os principais solventes orgânicos são utilizados para operações de preparação, impressão, revestimento, desengraxe, impermeabilização, colagem, pintura, limpeza ou impregnação. Sendo que o tratamento de superfícies metálicas ou plásticas de materiais é realizado para fins de: decoração e refletividade, aumento de dureza, resistência ao desgaste, prevenção da corrosão, e para melhorar a aderência de outros tratamentos.

Em relação aos componentes emitidos, Wang *et al.* (2013) realizaram um estudo sobre emissão de COV em seis indústrias chinesas (fabricação de veículos, impressão, revestimento de equipamentos, fabricação de produtos eletrônicos, fabricação de móveis e farmacêutica). Mais de 60 compostos foram detectados, sendo os principais: benzeno, ésteres, álcoois, cetonas, alcanos, cloroalcanos e alcenos, cujas concentrações apresentaram grandes variações entre os diferentes processos e indústrias.

Essas informações destacam a variância e a dificuldade na estimativa de parâmetros relacionados à poluição atmosférica. A Figura 2.2 apresenta o mapeamento da poluição atmosférica pelo sistema AirVisual Earth.

Este sistema trabalha por meio de dados de monitoramento governamentais, dados via satélite e dos usuários do sistema de monitoramento da companhia. E apresenta dados do índice de qualidade do ar (Air Quality Index – AQI), desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) que tem como finalidade a publicação da poluição atmosférica e a periculosidade à saúde humana. No cenário geral de poluição atmosférica observam-se diversas regiões do mundo, incluindo partes do Brasil, com concentrações elevadas de poluentes atmosféricos.

O sistema não consegue explicitar a participação de COV na poluição atmosférica, pois se baseia em dados de material particulado. Não havendo disponibilidade de dados de monitoramento da emissão de COV (AIRVISUAL EARTH, 2018).

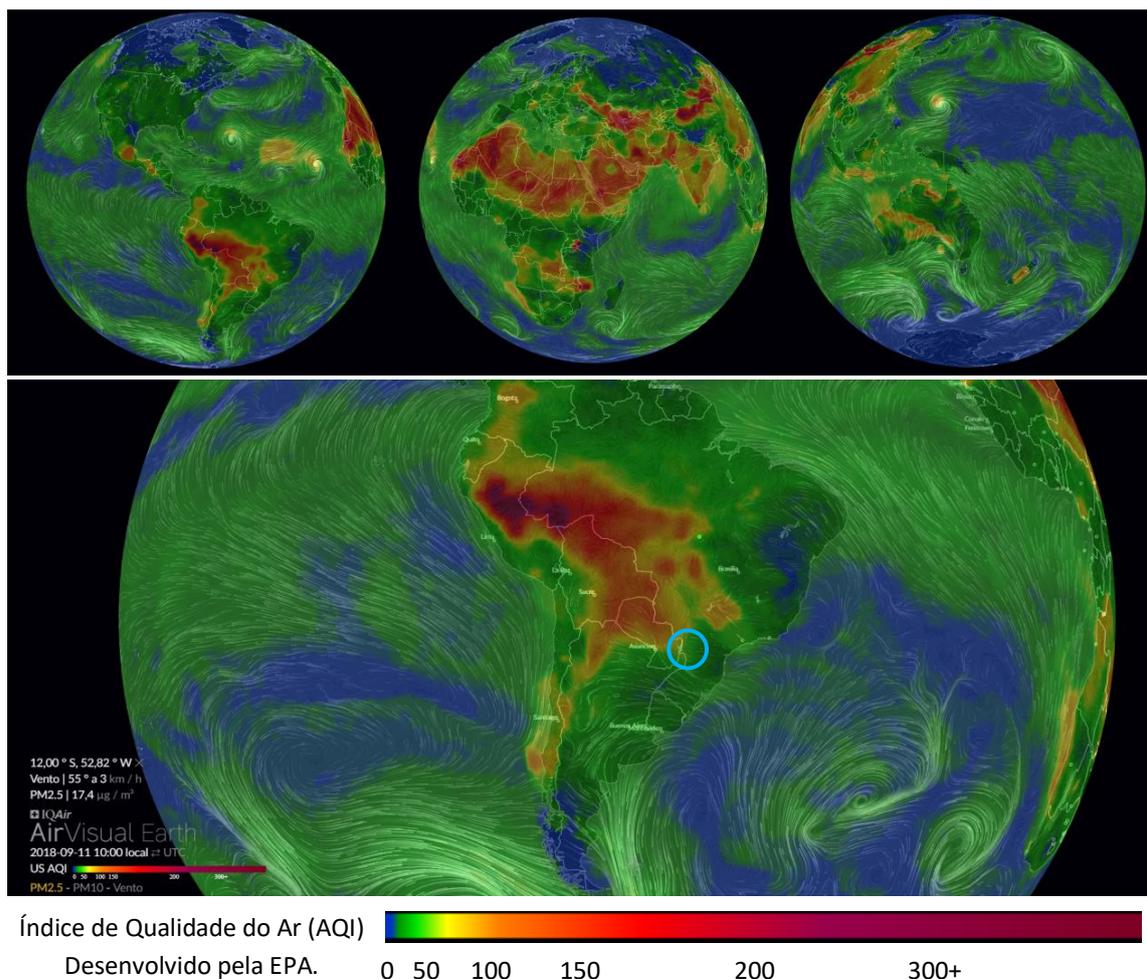


Figura 2.2. Poluição atmosférica mundial. Fonte: autoria própria, adaptado de AirVisual Earth, 2018.

Em relação às atividades industriais, o principal problema está relacionado à emissão de solventes orgânicos (CUNNINGHAM, 1996). As fontes fixas caracterizam os processos de produção, estocagem e transporte de produtos da indústria, como derivados de petróleo, por exemplo, e a perda de solventes orgânicos nos processos industriais que os empregam (MARTIN *et al.*, 1998).

Os solventes orgânicos são utilizados em um grande número de aplicações industriais. Devido a sua volatilidade, em muitos destes processos estes compostos podem ser emitidos direta (do processo de manufatura, nos tanques de estocagem ou ainda processos de tratamento de resíduos) ou indiretamente na atmosfera, geralmente na forma de compostos orgânicos, após terem sofrido transformações físicas e/ou químicas (LIEBSCHER, 2000).

Os COV são a principal fonte de poluição de ambientes interiores. Diversos materiais utilizados em acabamento e decoração, incluindo tintas, vernizes, lacas, colas e

alguns revestimentos, apresentam liberação destes compostos. As múltiplas exposições, mesmo em baixas concentrações, podem ser mais prejudiciais que exposições a picos de concentrações isolados. E um dos fatores que dificulta o estudo da exposição ocupacional é a multiplicidade de compostos que podem ser encontrados (SALASAR, 2006).

As técnicas utilizadas para estimar as emissões de compostos orgânicos voláteis nas instalações industriais são: medida direta, balanço de massa, uso de fatores de emissão, cálculos de engenharia, amostragem de chaminé e modelos de estimativa disponíveis em softwares (PARK *et al.*, 2002).

### 2.3. Tratamentos convencionais de compostos orgânicos voláteis

As estratégias de controle de emissão de COV podem ser aplicadas de duas formas: controle na fonte ou com utilização de uma tecnologia adicional, conforme apresentado na Figura 2.3. No caso do controle na fonte, o foco são as modificações nos processos, que incluem a substituição de matéria-prima reduzindo a entrada de COV, mudanças nas condições de operação para minimizar a formação ou a volatilização dos compostos, e modificações de equipamentos para reduzir ocorrência de escape para o ambiente (KHAN; GHOSHAL, 2000).

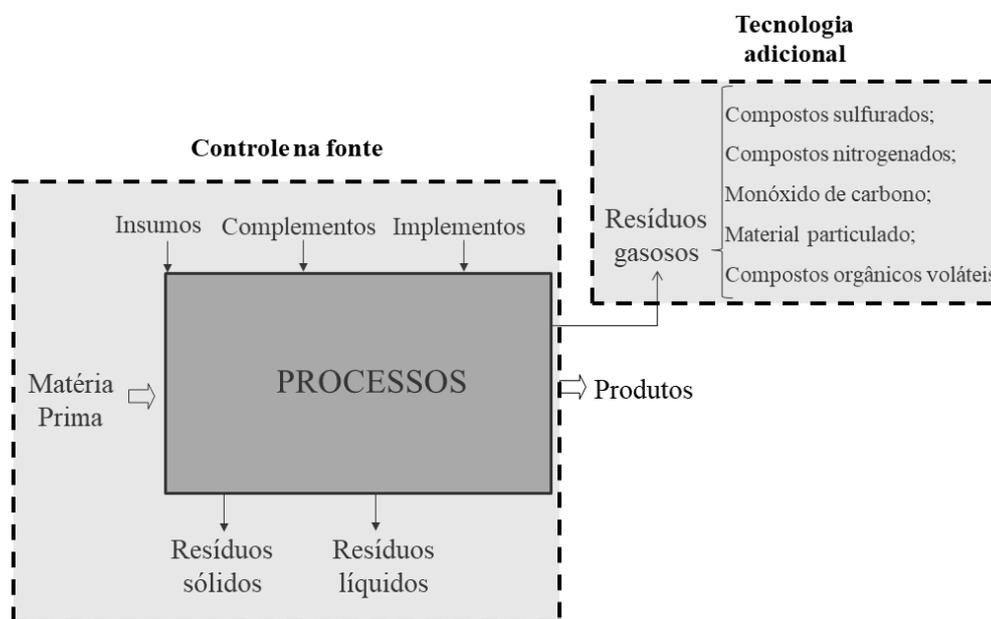


Figura 2.3. Formas de tratamento e controle de emissões atmosféricas. Fonte: autoria própria.

Além da modificação do processo em si, a melhoria de gestão e o controle de processos auxiliam na minimização de emissões e desperdício. Algumas estratégias de gerenciamento e controle que podem contribuir são: correta utilização de procedimentos de

operação de processo, manutenção constante e uso de sistema de controle operacional dos equipamentos (PASSANT, 1995).

Das várias estratégias para controle de emissão de COV, a mais desejável é melhorar os processos para que as emissões sejam minimizadas em sua origem. Embora essa abordagem possa ser mais efetiva, sua aplicabilidade é limitada, pois nem sempre é possível modificar o processo e/ou o equipamento, além de poder envolver altos custos de instalação (KHAN; GHOSHAL, 2000).

A utilização de tecnologias adicionais para minimizar as emissões de COV é bastante comum na indústria e inúmeros métodos estão disponíveis para redução destes poluentes. Os métodos de controle de emissões de COV dependem da composição das correntes, da concentração e das condições de temperatura, pressão e vazão. Em geral, as técnicas de controle são classificadas em dois tipos: destruição e recuperação de COV (KHAN; GHOSHAL, 2000). A Figura 2.4 apresenta as principais tecnologias convencionais de tratamento e controle de emissão de COV.

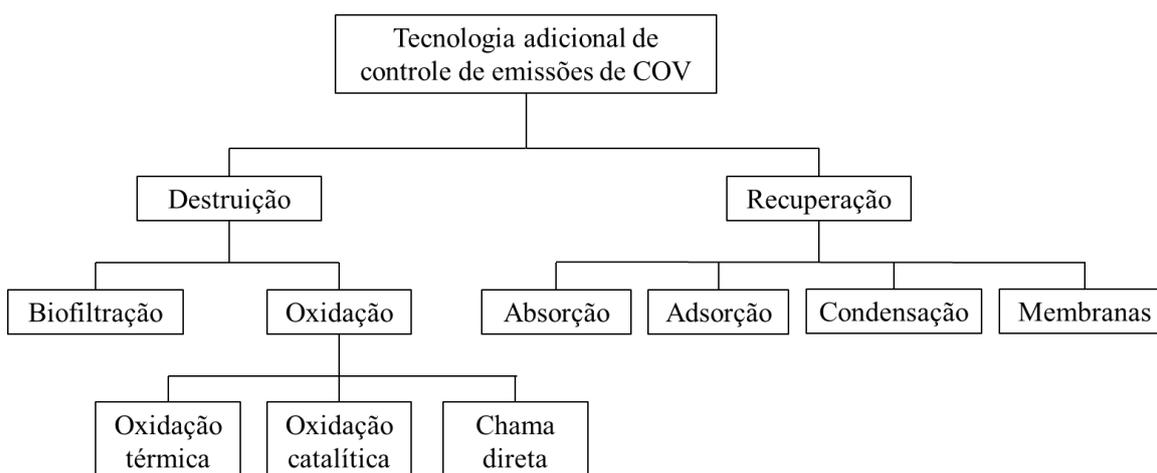


Figura 2.4 - Classificação das tecnologias convencionais de controle de emissão de compostos orgânicos voláteis. Fonte: adaptado de Khan; Ghoshal, (2000).

As técnicas recuperativas utilizam processos de separação visando a purificação dos compostos emitidos para reutilização em outros processos ou uma reinserção no próprio processo produtivo de onde foi gerado, como exemplo tem-se absorção, adsorção, condensação e a separação por membranas. Já as técnicas destrutivas utilizam processos para transformar as moléculas dos compostos poluidores em substâncias menos agressivas a saúde e ao meio ambiente. Como exemplo destes processos têm-se a oxidação térmica, a oxidação catalítica e a biofiltração, que é a alteração dos compostos pela ação de microrganismos (HUNTER; OYAMA, 2000).

## **2.3.1. Técnicas de recuperação de COV**

### **2.3.1.1. Absorção**

A absorção consiste na transferência de um componente (absorbato) presente em fase gasosa (gás de arraste) para um líquido (absorvente). No caso do controle de poluição atmosférica, a absorção envolve a remoção de um contaminante de uma corrente gasosa pela sua dissolução em um líquido. É caracterizada como um processo de transferência de massa que acontece pela diferença de concentração entre os meios presentes (KHAN; GHOSHAL, 2000).

Um sistema de absorção pode ser projetado para processar vazões de 2.000 a 100.000 ft<sup>3</sup>/min e concentração de COV variando de 500 a 5.000 ppm. Um absorvedor pode alcançar eficiências de remoção maiores que 98%. A água é o líquido frequentemente usado como solvente (KHAN; GHOSHAL, 2000).

A principal desvantagem deste sistema é que a absorção transfere o problema da corrente de gás contaminada para criar uma corrente líquida contaminada. A fase líquida resultante deve ser tratada ou o poluente recuperado, reusado ou disposto como solvente gasto.

Por exemplo, no caso das câmaras de pintura com cortina d'água o efluente líquido será constituído de inúmeros compostos orgânicos, além dos demais constituintes da tinta (resinas, pigmentos, etc...) necessitando de outros tratamentos como um processo oxidativo avançado, capaz de remover estes compostos (SILVA *et al.*, 2004).

### **2.3.1.2. Adsorção**

A adsorção é uma técnica utilizada para remoção de poluentes em concentrações relativamente baixas de uma corrente de gás. Um sólido com grande área superficial é utilizado na retenção de moléculas em sua superfície. Normalmente é utilizado o carvão ativado ou um material cristalino com alta porosidade que retém o poluente por meio de forças intermoleculares (HUNTER; OYAMA, 2000).

A técnica de adsorção é preferencialmente utilizada no método de separações de poluentes, nas situações em que: poluente é de alto valor e quando o poluente não pode ser oxidado (gases radioativos de reatores nucleares) (SILVA; ROCHA, 2011).

A regeneração é realizada, geralmente, pela passagem em fluxo contrário de vapor a baixa pressão (dessorção), que será condensado, juntamente com o adsorbato (substância adsorvida) num sistema de condensação adequado. Caso o adsorbato não seja de fácil condensação o mesmo deverá ser incinerado ou tratado por outro meio. A regeneração é importante para reduzir os custos do sistema quando o produto tem valor comercial e está presente em concentrações razoáveis (SCHIRMER; LISBOA, 2003).

Devido à separação necessária para reutilização dos COV, o processo de adsorção com carvão ativado não é viável para fluxos que possuem um grande número de compostos. Neste caso, ou quando as espécies adsorvidas têm um grande peso molecular, ou em casos de pequenos fluxos, o adsorbente acaba sendo descartado, gerando um novo resíduo a ser tratado (HUNTER; OYAMA, 2000).

### **2.3.1.3. Condensação**

A condensação é realizada pelo resfriamento ou pressurização (ou ambos) do sistema. É um método de redução de um gás/vapor a um estado líquido. Neste processo os vapores são resfriados abaixo do ponto de orvalho e então passam para o estado líquido. A condensação ocorre quando a pressão parcial de um poluente na corrente de gás é igual à pressão de vapor da substância pura a uma dada temperatura de operação (NAGAMATO *et al.*, 2010).

Quando a corrente gasosa contata a superfície resfriada do condensador, calor é transferido do vapor para a superfície fria, levando a condensação da corrente gasosa. Para que o processo ocorra é necessário que se tenham baixas temperaturas, para propiciar a redução da energia cinética das moléculas.

A condensação para recuperação de COV é mais efetiva para compostos com pontos de ebulição acima de 38 °C e concentrações relativamente altas, acima de 5.000 ppm. Os COV com baixo ponto de ebulição podem requerer extenso resfriamento e pressurização, o que aumenta bruscamente os custos operacionais. A eficiência de remoção dos COV depende da pressão de vapor do componente a ser separado, da pressão e temperatura que pode ser alcançada durante a condensação, e da concentração do componente na corrente de gás (KHAN; GHOSHAL, 2000).

Em sistemas de condensação por contato, o componente refrigerante é disperso na forma de gotículas diretamente na corrente de gás para obter a máxima transferência de

calor (HUNTER; OYAMA, 2000). Porém, apresentam o problema de transferir o poluente da fase gasosa para a fase aquosa, gerando uma corrente de efluente que deverá ser enviada para o tratamento.

Em geral, o processo de condensação não é considerado satisfatório. Raramente vapores poluentes existem em pressões parciais próximas de seus pontos de saturação o que exige muita energia aos sistemas de condensação, além disso, é uma tecnologia de alto custo, sendo empregada apenas em processos que geram quantidades apreciáveis para recuperação e onde o componente recuperado tem alto valor agregado (HUNTER; OYAMA, 2000).

#### **2.3.1.4. Membranas**

Processos de separação por membrana são utilizados para remoção de compostos orgânicos de um fluxo gasoso contaminado por meio de um gradiente de pressão parcial por uma superfície semipermeável de vidro ou borracha que constitui a membrana. A membrana é projetada para permitir que haja a separação por diferença dos tamanhos das moléculas, possibilitando, ao final do processo, uma corrente de poluente mais concentrado (HUNTER; OYAMA, 2000).

Os sistemas de tratamento utilizando membranas podem ser classificados de acordo com o tipo de membrana utilizada. Membranas de vidro (como a politeramida) são mais permeáveis para moléculas de ar do que para compostos orgânicos, membranas de borracha são mais permeáveis para compostos orgânicos. Além disso, as membranas de borracha são geralmente utilizadas para separação de COV porque a área de superfície requerida é significativamente menor do que a de membrana de vidro. As membranas de vidro conseguem oferecer maior seletividade, resultando em um fluxo de saída mais puro (HUNTER; OYAMA, 2000).

O processo de separação por membrana é uma das técnicas emergentes para tratamento de COV. Na separação por membrana o principal problema é o custo da membrana, a dificuldade de disposição do resíduo e a seletividade da mesma (MARTINS, 2004).

## **2.3.2. Técnicas de destruição de COV**

### **2.3.2.1. Filtros biológicos**

Em filtros biológicos o fluxo de poluentes atravessa um material biologicamente ativo, é absorvido e subsequentemente transformado pelos microrganismos. O processo de biofiltração, que originalmente foi desenvolvido para tratar compostos responsáveis por odores industriais, tem se mostrado um método de baixo custo e eficiente para a remoção de COV produzidos em diversas atividades. A técnica está baseada na capacidade de microrganismos converterem, sob condições aeróbicas, poluentes orgânicos em água, dióxido de carbono e biomassa (KHAN; GHOSHAL, 2000).

O biofiltro consiste de um leito empacotado envolvido com uma microflora imobilizada, através do qual fluirá o ar poluído. O contaminante na fase gasosa atravessa a interface entre o fluxo gasoso e o biofilme que circunda o meio sólido. (SCHIRMER, 2008).

A biofiltração oferece excelente remoção de COV com custos de operação baixos. Cuidados devem ser verificados, entretanto, para remoção de particulados, assegurando que exista mistura adequada, para evitar canalização de gás e manter uma temperatura razoavelmente constante. A principal fragilidade da aplicação de meios filtrantes biológicos é a necessidade intensa de controle do processo. Variações de concentração, temperatura e umidade podem afetar negativamente os microrganismos, podendo inviabilizar o processo.

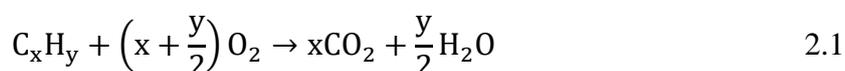
### **2.3.2.2. Incineração via chama direta**

A incineração direta é aplicada em emissões com concentrações elevadas de COV. Equipamentos denominados *flares*, são utilizados em pontos de emissão de poluentes e promovem a queima destas substâncias em espaços abertos (KOSUSKO; NUNEZ, 1990). Como não há câmara de combustão, a temperatura da chama e a própria mistura do combustível com o ar são aspectos críticos de projeto (HUNTER; OYAMA, 2000). Este tipo de equipamento é utilizado quando os poluentes combustíveis estão em concentrações acima do limite inferior de inflamabilidade.

### 2.3.2.3. Oxidação térmica

A oxidação, também chamada de incineração térmica, é um método bastante eficaz para a eliminação de gases e vapores orgânicos, sendo o método de tratamento mais utilizado em refinarias de petróleo, por exemplo. A incineração térmica destrói as emissões de COV por oxidação térmica gerando dióxido de carbono, água e outros produtos de combustão (JENNINGS, 1985).

A Equação 2.1 representa a reação genérica de oxidação que ocorre no interior do equipamento considerando que diferentes substâncias orgânicas estão presentes na mistura. Os fatores que influenciam o sistema são: temperatura de operação, tempo espacial, composição e concentração da corrente de efluente gasoso contaminado, recuperação de calor no sistema e o tipo de combustível auxiliar.



As temperaturas destes sistemas, normalmente, variam entre 300 a 800°C dependendo do tipo e concentração do material. A capacidade dos incineradores pode variar de 1.000 a 500.000 ft<sup>3</sup>/min com tempos de residência de 0,5 a 2 segundos. A faixa de concentração varia de 100 a 2000 ppm e é geralmente mais aplicável para fluxos gasosos com concentrações de COV superiores a 1000 ppm. Entre as vantagens deste processo está a possibilidade de recuperação de calor para o próprio sistema ou para outros processos (KHAN; GHOSHAL, 2000; EISENMANN, 1999).

A Figura 2.5 representa um esquema simplificado de funcionamento de um oxidador térmico, onde os principais elementos estão indicados. Os sistemas de incineração térmica podem apresentar alta eficiência na remoção e destruição de compostos orgânicos, podendo ser superiores a 99%. O sistema opera com a inserção do efluente na câmara de combustão, juntamente com o combustível auxiliar que serão inflamados no interior da câmara.

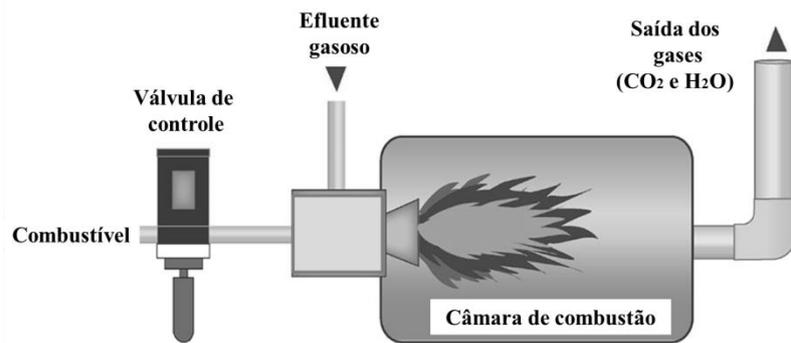


Figura 2.5 - Esquema representativo de sistema de oxidação térmica. Adaptado de Khan; Ghoshal (2000).

A tecnologia é consolidada em fontes geradoras de altas cargas de poluentes, porém exige altos custos de instalação, inviabilizando sua utilização em pequenos empreendimentos. Outra limitação desta tecnologia é a necessidade de utilização de um combustível auxiliar para atingir as temperaturas de operação. Os combustíveis comumente utilizados no processo de oxidação térmica são gás natural ou gás liquefeito de petróleo (GLP). A utilização do combustível auxiliar aumenta a matriz de custos, por vezes, inviabilizando o tratamento dos poluentes gasosos (HUNTER; OYAMA, 2000, JENNINGS *et al.*, 1985).

Uma forma de diminuir o consumo de combustível auxiliar é a utilização de um catalisador. A oxidação catalítica, como é conhecida, é um processo de destruição de COV e, difere-se pelo uso de catalisadores, que podem ser estruturas com metais nobres, óxidos metálicos e misturas desses para obter alto nível de degradação. A presença do catalisador permite que a conversão do composto orgânico volátil em  $\text{CO}_2$  e água (Equação 2.1) seja facilitada e ocorra a temperaturas mais baixas (menores que  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), exigindo menor consumo de combustível auxiliar no processo (JENNINGS *et al.*, 1985). A utilização de catalisadores exige manutenção devida possibilidade de redução ou perda de atividade catalítica devido envenenamento ou mesmo por picos de temperatura, além, é claro, do custo adicional.

#### 2.3.2.3.1. Variáveis de processo

Como citado anteriormente, no sistema de oxidação térmica as principais variáveis envolvidas são: a temperatura, o tempo de residência, composição e concentração da corrente gasosa.

A temperatura de operação é o fator que tem maior influência na eficiência de decomposição de COV. A temperatura mínima para a degradação de um composto depende, principalmente, da espécie química e sua composição na corrente de entrada. Geralmente, a conversão dos COV aumenta com o aumento de temperatura, porém isto significa um aumento no consumo energético (JENNINGS *et al.*, 1985). Em relação a misturas, a temperatura de operação vai depender do composto mais difícil de ser oxidado.

O tempo de residência também é um fator que influencia a eficiência de oxidação dos COV. Caso o tempo de residência seja menor que o necessário, compostos intermediários podem ser emitidos na corrente de saída e o excesso de permanência no equipamento causa desperdício de energia no sistema. O tempo de residência está relacionado com o fluxo e o volume da câmara de combustão (JENNINGS *et al.*, 1985).

Concentrações elevadas de COV aumentam a eficiência energética e diminuem a necessidade de combustível auxiliar, porém é necessário observar os limites de explosividade. A recomendação é que a concentração de COV seja menor que um quarto do limite superior de explosividade (LSE).

#### **2.3.2.3.2. Combustível auxiliar**

Como a principal limitação do processo de incineração térmica encontra-se na necessidade de utilização de um combustível auxiliar, alternativas podem ser avaliadas para suprir esta necessidade e viabilizar o processo em locais ainda não explorados.

Uma das alternativas levantadas foi a utilização da pirólise de lenha, também chamada de carbonização da madeira, com aproveitamento dos gases gerados.

Apesar de o Brasil ser o maior produtor mundial de carvão vegetal, a maior parte das indústrias não demonstra tendências à inovação e adoção de tecnologias aperfeiçoadas nas atividades de carbonização, prevalecendo as condições tecnológicas de processos produtivos primitivos e com baixo controle operacional, que promovem a baixa eficiência energética aliada ao lançamento de compostos orgânicos gasosos na atmosfera (TACCINI, 2010).

A redução das emissões de gases orgânicos na carbonização, por meio da combustão dos mesmos, além das vantagens para o meio ambiente, pode ser economicamente interessante (ELK, 2010).

Os gases da carbonização são substâncias combustíveis ricos em carbono e hidrogênio que, sob condições adequadas de temperatura e pressão, são capazes de, na presença de oxigênio, sofrer reações químicas, ocorrendo a liberação de energia. Segundo Carvalho Jr. e Mcquay (2007), a combustão ideal, designada como combustão completa, ocorre quando todo carbono no combustível é oxidado para dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), todo hidrogênio para água (H<sub>2</sub>O).

A carbonização é uma forma de pirólise pode ser definida como a degradação térmica do material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante. A pirólise ocorre, geralmente, a uma temperatura, de aproximadamente 400°C, até o início do sistema de gaseificação (VIEIRA, 2014; PEDROZA, 2011).

No aspecto químico, a pirólise da madeira corresponde à sua decomposição térmica sob atmosfera não oxidante (FERREIRA, 2014). Durante a pirólise, a madeira é convertida em três frações, onde a importância relativa de cada uma delas é função das características da matéria-prima e do processo. Tais frações são: uma fração gasosa composta principalmente de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves não condensáveis (CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>); uma fração condensável complexa denominada de licor pirolenhoso repartida numa sub-fração aquosa contendo essencialmente álcoois e ácidos, e uma sub-fração orgânica insolúvel em água contendo uma grande variedade de hidrocarbonetos, comumente designados de alcatrão e uma fração residual sólida, caracterizando o carvão vegetal (BRITO; BARRICHELO, 1981).

Alguns estudos indicam que os compostos gasosos com maiores fluxos foram o CO e CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, independente do diâmetro e umidade da madeira. As emissões de CO e CO<sub>2</sub> estão relacionadas com as quebras dos grupos presentes nas ramificações das hemiceluloses e na cadeia polimérica linear da celulose (YANG *et al.*, 2007). A produção do gás carbônico também está associada às reações químicas de descarboxilação e despolimerização que ocorrem durante as reações secundárias dos materiais voláteis (GONZÁLEZ *et al.*, 2003). A liberação do CH<sub>4</sub> está diretamente relacionada com a decomposição térmica da lignina, que, segundo Fu *et al.* (2009), abaixo de 500 °C ocorre à quebra dos principais grupos presentes na formação do metano, que são a metoxila e o metileno.

Soltes e Elder (1981) identificaram 37 compostos na fração aquosa e 58 compostos na fração alcatrão. Brito e Barrichelo (1981) obtiveram rendimentos de 34,5 % para o

carvão, 3,0 % para ácidos, 1,0 % para metanol, 25,5 % de água e outros produtos aquosos, 15,6 % de alcatrão insolúvel e 21,0 % para gases não condensáveis.

Em geral, muitos resultados sobre pirólise encontrados na literatura são conflitantes principalmente pelo fato da dependência que o processo tem em relação às condições em que a madeira se encontra e, principalmente, de como o processo é conduzido.

#### 2.4. Avanços científicos no tratamento de COV (Estado da arte)

Os avanços nas pesquisas referentes ao tratamento de compostos orgânicos voláteis foram levantados através da consulta de dados realizada na base Scopus, utilizando os termos “volatile organic compounds” e “treatment”, com o operador AND e busca dos termos no título, resumo e palavras-chave dos documentos com delimitação temporal até o ano de 2017. Um total de 5838 publicações foi apresentado. A análise foi realizada a partir deste conjunto de dados e utilizando a ferramenta *analyze* da própria base de dados.

A Figura 2.6 apresenta os avanços científicos com relação às pesquisas na área de tratamento de compostos orgânicos voláteis. O tema começou a ser trabalhado em 1977. A publicação em questão “The Use Of A Macroreticular Resin Xad-2 For The Recovery Of Volatile Organic Compounds From Municipal Sewage” foi o primeiro trabalho relacionado com a temática e a partir deste, o número de publicações começou a aumentar apenas por volta de 1985.

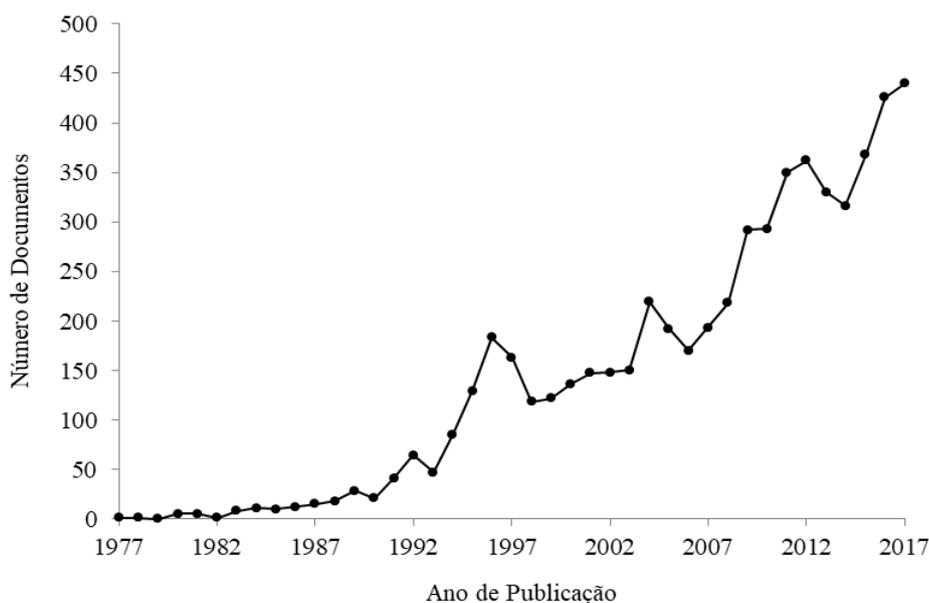


Figura 2.6 - Avanços científicos em relação ao tratamento de compostos orgânicos voláteis em função do tempo (SCOPUS, 2018). Fonte: autoria própria.

O crescimento no número de publicações relacionadas continua até o período atual sendo que em 2017 chegou a um máximo de 440 publicações anuais, deste modo, é crescente a preocupação com este tipo de resíduo e, visivelmente, a área vem ganhando atenção.

Na Figura 2.7 são apresentados os países com maior número de documentos publicados relacionados com o tratamento de COV. São apresentados os países e o número de publicações registradas sobre o tema.

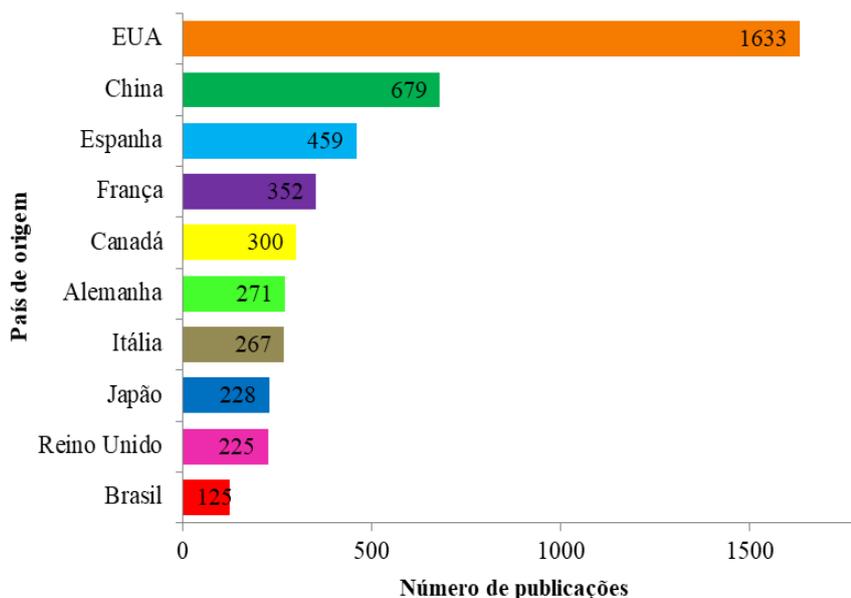


Figura 2.7 - Avanços científicos em relação ao tratamento de compostos orgânicos voláteis em função do país de origem (SCOPUS, 2018). Fonte: autoria própria.

Entre os países que mais geram publicações relacionadas ao tratamento de COV, destaca-se a atuação dos Estados Unidos com 1.633 documentos publicados, seguido de China com 679, Espanha com 459 e França com 352. O Brasil aparece na 15ª posição com 125 publicações.

No cenário mundial o Brasil não se apresenta como um dos mais expressivos, porém ao ser realizada uma análise mais restritiva, limitada a América do Sul, verificou-se a importância da produção científica brasileira a nível continental.

Na Figura 2.8, apresenta-se o resultado do levantamento em relação à produção científica no tratamento de COV na América do Sul, o Brasil aparece bem à frente de outros países, mostrando a expansão do conhecimento científico no país e a importância da pesquisa relacionada ao tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos voláteis à nível continental.

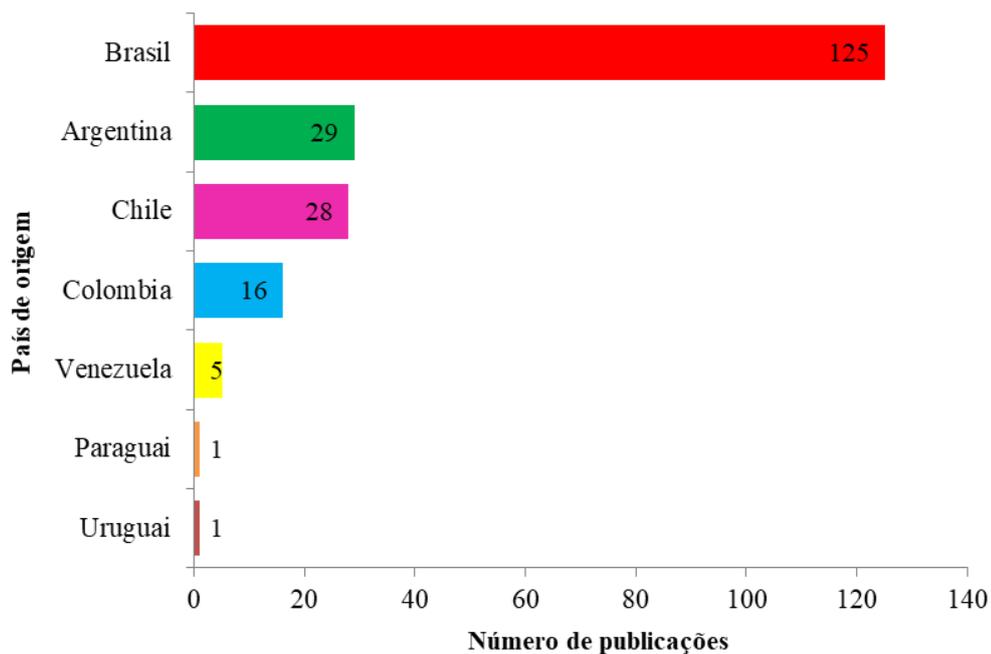


Figura 2.8 - Avanços científicos em relação ao tratamento de compostos orgânicos voláteis em função do país de origem, recorte da América do Sul (SCOPUS, 2018). Fonte: autoria própria.

A Figura 2.9 apresenta as áreas de conhecimento que estão relacionadas aos documentos, apresentados pela pesquisa, referentes ao tratamento de compostos orgânicos voláteis. Destacam-se as áreas de Ciências Ambientais com 26% das publicações, Química com 12%, Engenharia com 12% e as áreas de Engenharia Química e Ciências Biológicas, ambas correspondendo a 10%.

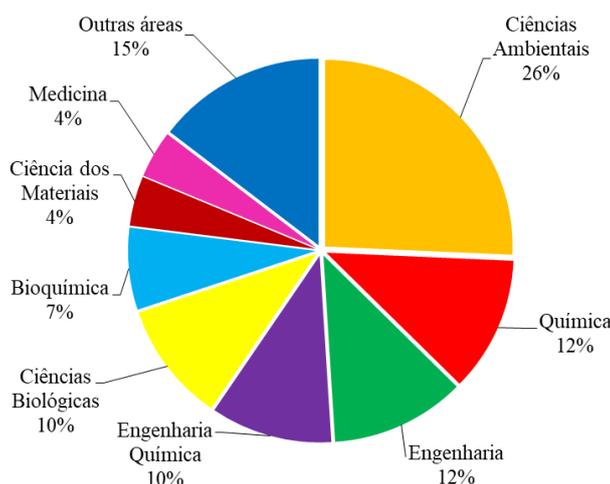


Figura 2.9 - Avanços científicos em relação ao tratamento de compostos orgânicos voláteis em função da área de pesquisa (SCOPUS, 2018). Fonte: autoria própria.

Estes dados apontam o potencial de geração de conhecimento técnico-científico a ser explorado nesta área e a importância da pesquisa brasileira no cenário científico. O tratamento de compostos orgânicos voláteis está ligado às áreas ambiental, química e de

engenharia, o que reúne uma gama de conhecimentos atrelados á estas áreas de atuação para possibilitar o desenvolvimento tecnológico.

Os resultados obtidos permitiram traçar um cenário positivo em relação às pesquisas relacionadas ao tratamento de efluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis. O histórico de crescimento do número de publicações indicou o interesse científico na temática e a possibilidade de investimentos em pesquisas na área. Além disso, foi possível visualizar a importância do desenvolvimento científico do Brasil em nível de América do Sul e também a nível mundial.

### **3. METODOLOGIA**

A metodologia do trabalho contemplou a realização de 7 etapas: 1) caracterização da fonte geradora; 2) caracterização dos poluentes gasosos em estudo; 3) prospecção e análise de métodos, processos e tecnologias convencionais de tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis; 4) desenvolvimento e proposição de tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo COV; 5) planejamento, projeto, construção e prototipagem da solução tecnológica; 6) operacionalização e testes experimentais; e 7) sistematização dos resultados. O detalhamento de cada uma das etapas se descreve a seguir.

#### **3.1. Caracterização da fonte geradora**

A caracterização da fonte geradora dos poluentes gasosos foi realizada seguindo as informações levantadas no item 2.2.3. Fontes de emissão, em que foram indicadas quais atividades econômicas têm potencial de emissão de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis.

Partindo destas informações, foram determinados os códigos destes setores pela consulta a tabela de CNAE - Classificação Nacional de Atividades Econômicas, segundo critérios do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2018).

Utilizou-se a plataforma de prospecção de empresas econodata® (ECONODATA, 2018), com a inserção dos dados de entrada (número da CNAE) para determinar o número de empreendimentos com registros ativos envolvidos nas atividades dos setores correspondentes aos resultados da etapa anterior a nível nacional, estadual e regional.

Realizou-se a consulta á listagens de empresas do município de Toledo-PR (ACIT, 2018; GUIAMAI, 2018; GUIAFÁCIL, 2018; GUIALocalizar, 2018) para o mapeamento das empresas da cidade de Toledo-PR que se enquadram nas classes potencialmente poluidoras. Utilizou-se um dos mapas disponibilizados pela prefeitura do município (TOLEDO, 2018) e as informações obtidas foram indicadas no mapa. Estes dados possibilitaram a apresentação do panorama municipal em relação às empresas com potencial de geração de resíduos gasosos contendo compostos orgânicos voláteis.

Também realizou-se uma pesquisa de campo por meio de visitas a empresas da região, para obtenção de informações referentes a insumos utilizados e métodos de controle das emissões atmosféricas.

### 3.2. Caracterização dos poluentes gasosos em estudo

Realizou-se a estimativa dos poluentes gasosos utilizando o número de empreendimentos, resultados da prospecção de empresas, e fatores de emissão, estimados pelos dados da pesquisa de campo e também pela pesquisa documental em relatórios dos setores avaliados. E por fim, estimou-se o potencial de geração anual para cada um dos setores, a níveis nacional, estadual e regional.

Além das estimativas dos setores utilizando os fatores de emissão citados na literatura, realizou-se a estimativa de emissões de uma empresa de pequeno porte que opera com tratamento de superfície com tinta solvente por meio de um balanço de massa conforme a Equação 3.1, seguindo as diretrizes do Anexo IX da resolução da Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná – SEMA n° 016/2014. Os dados foram obtidos pela pesquisa de campo realizada nas empresas da região.

A Equação 3.2 é indicada para controle de emissões apenas em empreendimentos que apresentem emissões maiores que 3,0 kg/h (SEMA, 2014) e gera a estimativa de emissão por metro quadrado de superfície tratada.

$$VC = \frac{\sum_i (VC_i \times VOC_i \times TOC_i) + \sum_j (SOLV_j \times TOC_j) - \sum_k (RS_k \times TOC_k)}{\text{horas trabalhadas por mês}} \quad (3.1)$$

$$VE = 1000 \frac{\sum_i (VC_i \times VOC_i) + \sum_j (SOLV_j) - \sum_k RS_k}{B \times S} \quad (3.2)$$

Em que: VC = emissão expresso como carbono total (kg/h); VE = emissão média mensal de COV (g/m<sup>2</sup>); i: corresponde ao produto i utilizado para o revestimento, contendo VOC; VC<sub>i</sub> = volume de produto de revestimento i usada por mês (L); VOC<sub>i</sub> = teor de COV do produto de revestimento i (kg de VOC/L, determinado pela FISPQ, pelo método 24 da "US Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations (CFR) Title 40, Appendix A", ou pelo método de teste ASTM-D3960 ou equivalente); TOC<sub>i</sub> = teor de carbono orgânico do produto de revestimento i (kg de C/kg de COV); j: corresponde ao solvente orgânico j utilizado na instalação industrial; SOLV<sub>j</sub> = massa de solvente j usado por mês (kg); TOC<sub>j</sub> = teor de carbono orgânico do SOLV<sub>j</sub> (kg de C/kg de solvente); k: corresponde a um processo k de remoção de VOC; RS<sub>k</sub> = massa de COV removida pelo processo k por mês (kg); TOC<sub>k</sub> = teor de carbono orgânico removido pelo processo k (kg

de C/kg de COV); B = número de peças pintadas em um mês; S = área superficial total em m<sup>2</sup> por peça.

### **3.3. Prospecção e análise de métodos, processos e tecnologias convencionais de tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis**

A etapa de prospecção contemplou a análise das tecnologias convencionais de tratamento de efluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis. A metodologia de prospecção seguiu o conteúdo do guia desenvolvido pela World Intellectual Property Organization (WIPO, 2011).

Consultaram-se os bancos de patente do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI, 2018) e do European Patent Office-EPO (EPO, 2018). Na base de dados do INPI utilizaram-se as palavras-chave radicalizadas “organic\* volat\*” com seleção dos campos “todas as palavras” nos “resumos”.

Na base de dados internacional Espacenet do EPO utilizaram-se os termos em inglês e radicalizados “organic\* volat\*” e “oxidat\*”, com inserção do operador AND para selecionar resultados apenas com os termos encontrados simultaneamente, no título dos documentos.

Armazenou-se e organizou-se este material em um banco de dados por tópico e assunto. Avaliaram-se a aplicabilidade e proximidade com a pesquisa e após a análise detalharam-se as vantagens e desvantagens dos sistemas convencionais de tratamento de compostos orgânicos voláteis bem como suas limitações tecnológicas.

### **3.4. Desenvolvimento e proposição de tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo COV**

Após a identificação das limitações das tecnologias convencionais para o tratamento dos efluentes gasosos contendo COV, estudou-se o arranjo para um novo método de tratamento, fundamentado na oxidação térmica dos compostos e com aplicação em pequenos empreendimentos.

O projeto e o desenvolvimento da tecnologia alternativa foram realizados com base no estudo dos fundamentos teóricos inerentes ao processo de tratamento de COV e também na avaliação das tecnologias existentes.

Para atender as necessidades operacionais e as limitações das tecnologias convencionais, foram determinados os esboços preliminares com as características constitutivas da tecnologia alternativa.

### 3.4.1. Testes preliminares

Foi utilizado um modelo experimental para verificar a possibilidade de aplicação do modelo proposto. Conforme apresentado na Figura 3.1, o modelo foi construído utilizando dois cilindros metálicos de tamanhos diferentes, o cilindro maior com 150 mm de diâmetro. O cilindro menor, com diâmetro de 105 mm, apresentava furos com 2 mm de diâmetro, distantes 25 mm entre si, na parte inferior.

Foram adicionados 188 g de fragmentos de madeira no cilindro menor e tampou-se o recipiente. Conforme o esquema, o cilindro menor foi colocado dentro do cilindro maior e o conjunto foi levado para a chama do Bico de Bunsen. Foi observado o comportamento de sistema e com uma fonte de chama externa testou-se a inflamabilidade dos gases que foram emitidos conforme o tempo. Foram registrados os dados de massa final, tempo até a ignição e tempo de duração da chama. Além disso, foi observado o aspecto do produto sólido final (carvão).

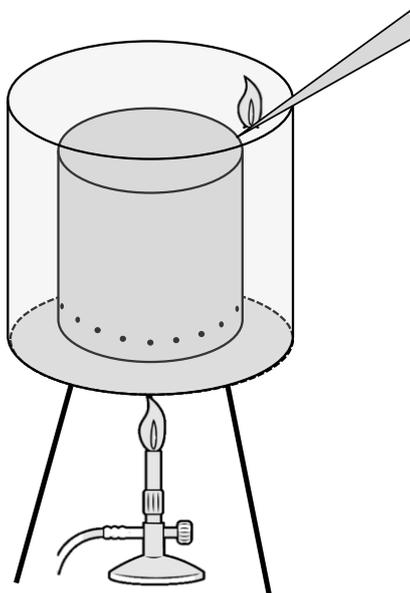


Figura 3.1. Modelo utilizado para testes preliminares em bancada. Fonte: autoria própria.

### 3.5. Planejamento, projeto e prototipagem da solução tecnológica

#### 3.5.1. Projeto e planificação dos desenhos

Depois de propostos e definidos os métodos de operação da tecnologia alternativa, a partir dos dados avaliados no teste preliminar, foi definido um modelo de protótipo. Foram determinados os atributos e a composição do equipamento.

O dimensionamento do equipamento foi realizado a partir da carga aproximada de ar que seria encaminhada até tecnologia por meio do sistema de exaustão. Com a carga aproximada, determinou-se a vazão média de entrada e por fim o diâmetro do bocal de entrada. Conhecido o diâmetro de entrada foram determinadas as demais dimensões seguindo as proporções registradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Proporções utilizadas para dimensionamento do equipamento.

<b>Proporção</b>	<b>Valor</b>
a/D	8,7
b/D	6,5
c/D	13,8
d/D	9,2
e/D	3,4
f/D	1,0

Fonte: autoria própria

Definidas as dimensões do modelo, foram elaborados os desenhos técnicos da tecnologia utilizando o software *SolidWorks 2016*® e gerou-se o projeto do modelo. Foi realizada a planificação das peças e posteriormente, os arquivos foram convertidos para o software *AutoCAD 2016*®.

Após parceria firmada com uma empresa de fabricação de equipamento metálicos industriais da região, os desenhos técnicos foram encaminhados à equipe responsável para construção do protótipo.

#### 3.5.2. Construção

A construção do protótipo foi realizada juntamente com a empresa Maqsoft por meio de convênio Universidade-Empresa. Utilizaram-se chapas de aço n° 12 para construção dos tanques e peças, e engates-rápidos de aço comercial para travamento das aberturas. Os cortes retos foram realizados em guilhotina industrial e foi necessário

encaminhar para uma segunda empresa o corte à laser das peças com maior detalhamento. Além disso, utilizou-se uma máquina de corte plasma para as partes circulares. No ambiente da empresa, realizou-se ainda a calandragem, dobra, montagem e soldagem das peças seguindo o projeto criado.

Além do equipamento, foram montados os demais acessórios para operacionalização. Foi utilizada a base de um liquidificador com motor de 370 W para construção de um soprador. Foram utilizadas hélices de coolers de processador, obtidos de sucatas e carcaça de material eletrônico. Utilizaram-se canos de PVC, tipo esgoto, de 100 e 50 mm como tampa e bocal direcionador do fluxo de ar.

Este soprador teve o intuito de simular a ação do sistema de exaustão instalado nas câmaras de pintura, para direcionamento dos gases poluentes e foi instalado com conexões de PVC do tipo luva, no adaptador circular do bocal de entrada do equipamento.

Com o valor da vazão média (carga de ar com poluentes gasosos vindos do sistema de exaustão) e da área de seção transversal ao fluxo de entrada, determinou-se a velocidade média do ar que deveria ser direcionada para o sistema, conforme Equação 3.3.

$$v = \frac{Q}{A} \quad (3.3)$$

Onde  $v$  é a velocidade média de entrada do ar (m/s),  $Q$  é a vazão volumétrica disponível (m<sup>3</sup>/s) e  $A$  é a área de seção transversal ao fluxo (m<sup>2</sup>).

Com um anemômetro digital Minipa MDA-10 foram tomadas as velocidades médias do ar para cada uma das três velocidades de rotação do motor, sendo avaliados dois tamanhos de hélices (14 e 28 mm de comprimento das pás), para determinar qual o conjunto (velocidade de rotação-tamanho de hélice) atenderia melhor as necessidades do sistema.

### **3.6. Operacionalização e testes experimentais**

Realizou-se a operacionalização do equipamento nas imediações da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE – *Campus* de Toledo. Durante esta etapa avaliou-se o tempo para liberação dos gases combustíveis, a temperatura atingida pelo sistema, o tempo de manutenção da chama e o funcionamento geral do sistema.

Como biomassa para o processo de carbonização utilizou-se madeira de *Eucalyptus sp.* adquirida em Toledo-PR. Utilizou-se uma balança semianalítica Kern® PCB 3500-2 para determinação das massas de madeira utilizada e do carvão gerado e foram calculados os rendimentos do carvão.

A lenha foi partida com machadinha para adequar as medidas de altura e largura. Com uma régua foram feitas as marcações do comprimento e utilizou-se uma serra fita para adequação da outra dimensão. Trabalhou-se com dimensões (comprimento, largura e altura) menores que 20 mm, que 40 mm e que 60 mm. Além das três granulometrias realizou-se um teste com a madeira como foi adquirida, sem fragmentação.

A Figura 3.2 apresenta o esquema do realização dos experimentos. Foram realizadas bateladas utilizando aproximadamente 2, 5 e 10 kg de lenha para pirólise. Para 2 kg de massa foram avaliadas três granulometrias 20, 40 e 60 mm), para 5 kg de massa foram avaliadas as granulometrias de 40 e 60 mm e por fim utilizou-se a lenha adquirida, sem fragmentação, na batelada com 10 kg de material para pirolisar.

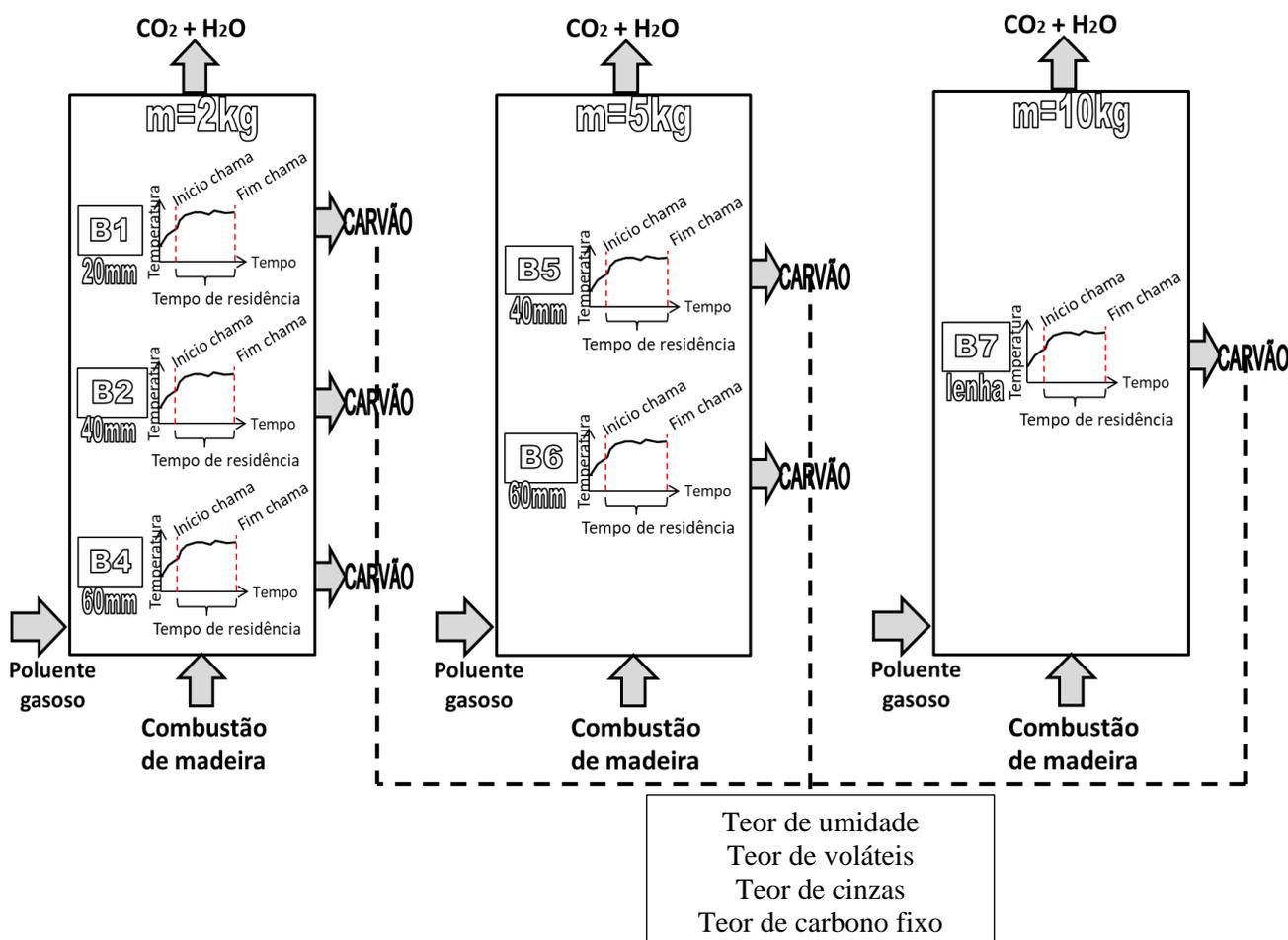


Figura 3.2. Esquema representando os experimentos realizados. Fonte: autoria própria.

Durante os experimentos não foram utilizados fluxos simulando os poluentes gasosos devido a impossibilidade de avaliação das concentrações de entrada e saída dos componentes orgânicos nesta etapa de desenvolvimento da pesquisa.

Determinaram-se o comportamento térmico do sistema e do tempo de residência ou de autonomia (duração efetiva da chama, e conseqüentemente da liberação de gases combustíveis) do processo. Além disso, o carvão gerado foi analisado por meio da análise química imediata, permitindo a caracterização do material em relação aos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, conforme indicado no item 3.6.2.

### **3.6.1. Avaliação térmica e tempo de residência**

As amostras de lenha foram inseridas no tanque interno. Fechou-se o tanque com a tampa com orifícios e este foi inserido no equipamento de forma que os orifícios se mantivessem na posição inferior, próximo às chamas da combustão.

Externamente, foi iniciada a chama na bandeja com restos de papel, cavaco e lenha fina. Foi adicionada lenha mais grossa e ao obter uma chama consistente, a bandeja foi inserida no equipamento pela porta inferior. A porta com sistema de aberturas móvel foi mantido aberto para entrada de ar e manutenção da chama da combustão.

A porta principal foi mantida apenas encostada para facilitar a abertura durante registro de temperatura, controle da chama de combustão, registro fotográfico e avaliação da chama nos orifícios.

A temperatura foi monitorada com um termômetro portátil digital infravermelho com mira laser Mult-Temp da Incoterm®. Foram registradas as temperaturas na tampa do tanque interno, em um ponto médio entre dois orifícios, e da chama, quando possível, nos tempos 0, 1, 2, 5, 10, 15 minutos, seguindo a cada 5 minutos até o final da liberação dos gases combustíveis.

A bandeja continuou sendo alimentada até que a chama nos orifícios se mantivesse constante. O soprador foi utilizado para observação da fluidodinâmica do sistema com a inserção do fluxo de ar, para verificar o comportamento da chama com a movimentação da corrente gasosa. O fluxo de ar foi mantido apenas por alguns minutos, enquanto a chama nos orifícios manteve-se intensa.

Ao observar diminuição da chama nos orifícios, a bandeja foi alimentada com lenha, até que não houvesse mais liberação de gases combustíveis. A partir deste momento o sistema foi fechado e aguardou-se durante duas horas para o resfriamento das peças e retirou-se o material sólido gerado no tanque interno (carvão) e na bandeja (cinzas).

O carvão gerado foi separado, pesado e acondicionado de modo que não houvesse alteração de suas características até a realização das análises.

### **3.6.2. Análise qualitativa e quantitativa dos produtos sólidos e gasosos**

O carvão foi caracterizado por meio da determinação do rendimento gravimétrico e da análise química imediata, com intuito de verificar os teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Permitindo avaliar a qualidade do carvão gerado em comparação com estudos analisando carvão vegetal comercial.

O rendimento gravimétrico de carvão foi determinado pela relação entre a massa de carvão gerado e a massa de madeira utilizada, ambos em base seca, conforme Equação 3.4, indicada a seguir.

$$\text{RGC}(\%) = \frac{m_{cs}}{m_{ms}} \times 100 \quad (3.4)$$

Em que: RGC é o rendimento gravimétrico do carvão (%);  $m_{cs}$  é a massa de carvão produzido em base seca (g);  $m_{ms}$  é a massa de madeira (g), em base seca, utilizada no processo.

Para obtenção da massa seca, foram considerados os teores de umidade média da madeira e do carvão, analisados no item 3.6.2.2 - Determinação do teor de umidade, e considerando a Equação 3.5.

$$T_u(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad (3.5)$$

Em que:  $T_u$  é o teor de umidade (%),  $m_u$  é a massa úmida do material (g) e  $m_s$  é a massa seca (g).

Rearranjando, a massa seca pode ser obtida utilizando a Equação 3.6, registrada a seguir.

$$m_s = \frac{m_u}{(1 - T_u)} \quad (3.6)$$

E por fim, o rendimento gravimétrico do carvão pode ser calculado pela equação 3.7.

$$\text{RGC}(\%) = \frac{m_{uc}(T_{um}+1)}{m_{um}(T_{uc}+1)} \quad (3.7)$$

A biomassa utilizada e o carvão produzido durante os ensaios foram analisados pela determinação do teor de umidade e pela análise química imediata. A análise química imediata tem por objetivo caracterizar a biomassa e o carvão pela quantificação dos teores de materiais voláteis, de cinzas e de carbono fixo contido nas amostras (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

### **3.6.2.1. Preparação das amostras**

Foram coletadas, aleatoriamente, porções do carvão gerado em cada batelada. As amostras de lenha e do carvão produzido foram picadas, trituradas e classificadas em peneiras de 40 e 60 mesh (de 0,25 a 0,42 mm), sendo agitadas por cinco minutos.

### **3.6.2.2. Determinação do teor de umidade**

A determinação de umidade seguiu a norma internacional ASTM E871/82 (ASTM, 2013a). Foram separadas porções aleatórias de aproximadamente 3,0g. As amostras foram introduzidas em uma estufa com circulação de ar da Cienlab® a temperatura de 105°C. O material foi mantido em estufa até atingir massa constante. O teor de umidade foi determinado conforme Equação 3.8.

$$T_u(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (3.8)$$

Onde:  $T_u$  é o teor de umidade (%);  $m_1$  é a massa inicial da biomassa (úmida) (g) e  $m_2$  é a massa final da biomassa (seca) (g).

### **3.6.2.3. Determinação do teor de voláteis**

A análise para determinação do teor de voláteis foi baseada na norma ASTM E872/82 (ASTM, 2013b). Em um cadinho de porcelana, previamente calcinado, foi adicionado 1,0g de amostra previamente seca. O cadinho, com tampa, foi introduzido em uma mufla Quimis modelo Q318D24 à 900°C por sete minutos. Posteriormente, a amostra

foi inserida em dessecador para resfriamento e, após, foi determinada a massa final da amostra. O teor de voláteis foi determinado pela Equação 3.9, registrada a seguir.

$$T_v(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.9)$$

Onde:  $T_v$  é o teor de voláteis (%),  $m_i$  é a massa da amostra inicial (g) e  $m_f$  é a massa da amostra final (g).

#### **3.6.2.4. Determinação do teor de cinzas**

O teor de cinzas foi baseado na norma ASTM D1102/84 (ASTM, 2013c). Pesou-se 1,0g do material seco em estufa, da mesma forma que no item 3.6.1.2, em um cadinho de porcelana previamente calcinado. O material foi inserido na mufla Quimis modelo Q318D24 a 600 °C por 6 horas. Após a queima, o cadinho foi resfriado em dessecador e o material foi pesado em temperatura ambiente. O teor de cinzas foi determinado conforme Equação 3.10.

$$T_c(\%) = \frac{m_c}{m_b} \times 100 \quad (3.10)$$

Em que:  $T_c$  é o teor de cinzas (%),  $m_c$  é a massa final (cinzas) (g) e  $m_b$  é a massa inicial (biomassa) (g).

#### **3.6.2.5. Determinação do teor de carbono fixo**

O teor de carbono fixo foi obtido descontando o teor de voláteis e o teor de cinzas do total do material, conforme a Equação 3.11, registrada a seguir.

$$T_{cf}(\%) = 100 - (T_c + T_v) \quad (3.11)$$

Em que:  $T_{cf}$  é o teor de carbono fixo (%),  $T_c$  teor de cinzas e  $T_v$  o teor de voláteis

### **3.7. Sistematização dos resultados**

Esta etapa envolveu o levantamento dos resultados de todas as etapas realizadas. Com a sistematização dos resultados estruturou-se a consolidação da proposta tecnológica com a explicitação dos seus diversos atributos, justificando as contribuições para o desenvolvimento científico, tecnológico e sustentável. Além disso, realizou-se a avaliação dos requisitos para proteção (novidade, atividade inventiva, aplicação industrial e suficiência descritiva).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização da fonte geradora

Na Tabela 4.1 apresenta-se o resultado do levantamento dos principais setores responsáveis pela emissão de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis.

Tabela 4.1. Resultado do levantamento de atividades com potencial de emissão de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis identificados conforme Classificação Nacional de Atividades Econômicas.

CNAE	Atividade	Descrição
B-06	Empresas de extração de petróleo e gás natural	Extração de petróleo e gás natural, xisto e de areias betuminosas; Preparação e operação dos campos de petróleo e de gás; e todas as atividades de preparação realizadas no local pelos operadores de poços.
C-192	Fabricação de produtos derivados do petróleo	Fabricação de produtos do refino do petróleo: gás liquefeito do petróleo (GLP).
G-47318	Comércio varejista de combustíveis	Comércio varejista de combustíveis para veículos automotores, de gás natural, combustíveis para barcos e álcool carburante.
C-207	Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas e produtos afins	Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes e lacas, tintas de impressão, impermeabilizantes, solventes e produtos afins.
C-24	Empresas de metalurgia	Conversão de minérios ferrosos e não-ferrosos em produtos metalúrgicos por meios térmicos, eletrometalúrgicos ou não (fornos, convertedores, etc.),
C-252	Fabricação de tanques, reservatórios metálicos e caldeiras	Fabricação de tanques, reservatórios e acessórios para combustíveis, lubrificantes, gás comprimido e gás liquefeito. Fabricação de caldeiras geradoras de vapor para aquecimento central, extintores de incêndio e semelhantes.
C-253	Empresas de forjaria, estamparia, e tratamento de metais	Atividades de forjaria, estamparia, repuxamento e outros tipos de conformação de metais.
C-28	Empresas de fabricação de máquinas e equipamentos	Fabricação de motores, bombas, compressores e equipamentos de transmissão, máquinas e equipamentos de uso geral, tratores e de máquinas e equipamentos para a agricultura e pecuária, máquinas-ferramenta máquinas e equipamentos de uso na extração mineral e na construção.
G-4520-0/02	Serviços de lanternagem, chapeação e pintura de veículos	Os serviços de lanternagem ou funilaria e pintura de veículos automotores, caminhões, ônibus e outros veículos pesados.

Fonte: autoria própria.

A coluna CNAE apresenta os códigos das atividades segundo a tabela de Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE). Na coluna atividade tem-se a denominação das atividades identificadas com potencialmente emissoras de compostos orgânicos voláteis. E, por fim, apresenta-se a descrição dos processos envolvidos em cada uma das atividades.

Os processos petroquímicos são representados pelas classes B-06 (empresas de extração de petróleo e gás natural), C-192 (fabricação de produtos derivados do petróleo) e G-47318 (comércio varejista de combustíveis), englobando os processos de extração, refino, armazenamento e distribuição dos derivados de petróleo.

A pintura, cobertura e demais tratamentos de superfícies metálicas foram englobados pelas classes C-24 (empresas de metalurgia), C-252 (fabricação de tanques, reservatórios metálicos e caldeiras), C-253 (empresas de forjaria, estamparia, e tratamento de metais), C-28 (empresas de fabricação de máquinas e equipamentos) e G-4520-0/02 (serviços de lanternagem, chapeação e pintura de veículos). Estas categorias identificadas englobam a fabricação de equipamentos industriais das mais diversas aplicações, materiais de construção, peças, equipamentos e estruturas metálicas em geral e a pintura de veículos diversos.

Além das categorias citadas, que envolvem a utilização de tintas e solventes, também foi identificada a classe C-207 (fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas e produtos afins), setor industrial responsável pela fabricação e distribuição destes produtos e que também apresenta potencial de geração dos poluentes.

Com este levantamento, identificados os principais setores com potencial de emissão de compostos orgânicos voláteis, foi realizada a prospecção de empreendimentos, inseridos nestas categorias, a nível nacional, estadual e municipal, utilizando a plataforma de prospecção de empresas econodata®.

Na Figura 4.1 se apresenta o resultado, da prospecção de empresas, a nível nacional, em cada um dos setores identificados como potencialmente emissores de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis. São apresentadas as atividades econômicas e o número de empresas com registro ativo na atividade.

Foram apontadas quase 200 mil empreendimentos com registro ativo nos setores levantados. Verificou-se que o comércio de combustíveis foi o setor com maior número de empreendimentos ativos. Já as empresas identificadas como utilizadoras de solventes orgânicos no tratamento de superfície (funilaria, tratamento de metais, metalurgia e fabricação de reservatórios metálicos), quando somadas representam mais de 60% do total.

Estes resultados indicaram a importância da avaliação destas atividades como potencialmente poluidoras, visto que englobam um número considerável de empresas atuantes.

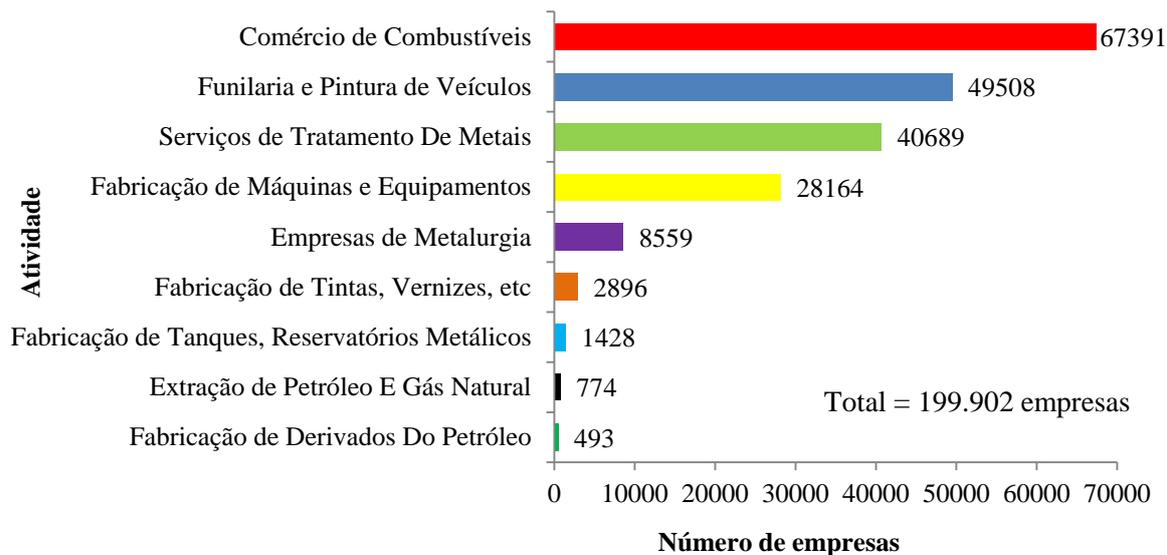


Figura 4.1 - Resultado da prospecção de empresas nos setores identificados como potencialmente emissores de compostos orgânicos voláteis no Brasil, dados obtidos em Econodata (2018). Fonte: autoria própria.

Na Figura 4.2 se apresenta o resultado da prospecção de empresas com potencial de emissão de poluentes contendo compostos orgânicos voláteis, no cenário estadual – Paraná. Da mesma forma, são apresentadas as atividades econômicas indicadas pelo levantamento bibliográfico como potencialmente poluidoras e a quantidade de empresas com registro ativo em cada atividade.

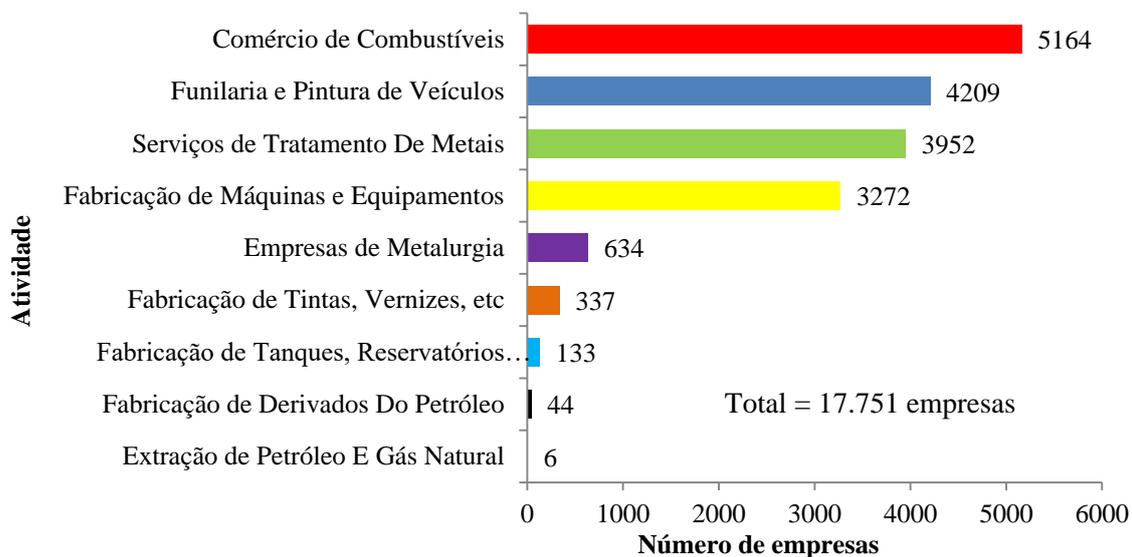


Figura 4.2 - Resultado da prospecção de empresas nos setores identificados como potencialmente emissores de compostos orgânicos voláteis no Paraná, dados obtidos em Econodata (2018). Fonte: autoria própria.

Um total de 17751 empresas foi resultado do levantamento. O comércio de combustíveis continua sendo a atividade numericamente mais expressiva, seguida dos processos de funilaria e pintura de veículos, tratamento de metais e metalúrgicas.

O perfil de distribuição seguiu próximo ao nacional, diferindo apenas em relação aos processos com petróleo, onde se inverte o cenário, com um número de indústrias de refino maior que o de extração. Isso se deve ao fato de que as principais bacias de petróleo, exploradas atualmente no país, estão localizadas fora do estado paranaense.

As demais classes mantiveram um comportamento próximo ao cenário brasileiro, com a maior parte das empresas fazendo parte das classes que englobam tratamento de superfícies e utilização de solventes.

Na Figura 4.3 se apresenta o cenário municipal em relação à estimativa de empresas com potencial de emissão de compostos orgânicos voláteis. A pesquisa resultou em um total de 320 empresas, das quais, destaca-se a fabricação de máquinas e equipamentos, que engloba equipamentos para diversos fins, desde refrigeração a equipamentos agrícolas, e totaliza 112 empresas.

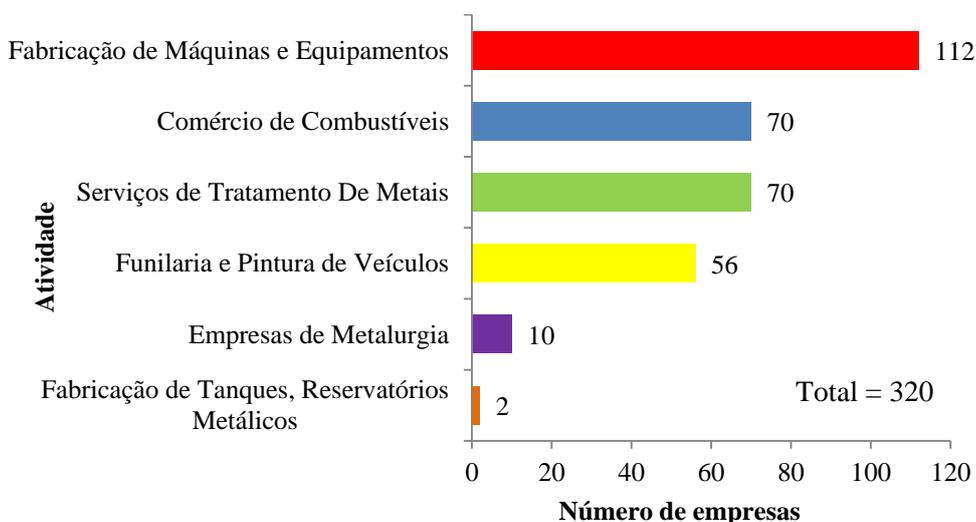


Figura 4.3 - Resultado da prospecção de empresas nos setores identificados como potencialmente emissores de compostos orgânicos voláteis em Toledo – PR, dados obtidos em Econodata (2018). Fonte: autoria própria.

Observou-se que, quando somados, os principais empreendimentos que apresentam potencial de emissões de COV, em nível regional, são os que trabalham com tratamento de superfícies utilizando solventes orgânicos (fabricação de máquinas e equipamentos, serviços de tratamento de metais, funilaria e pintura de veículos e metalurgia).

Desta forma, em todos os cenários abrangidos, o tratamento de superfícies utilizando revestimento ou pintura com solventes orgânicos, que englobou diversas das atividades avaliadas, foi o mais expressivo, confirmando o potencial de atuação neste tipo de empreendimento visando mitigação das emissões de poluentes gasosos contendo COV.

Na Figura 4.4 registraram-se as empresas metalúrgicas e/ou funilarias do município de Toledo-PR. O mapeamento realizado resultou na localização de 43 empresas. As empresas metalúrgicas e funilarias, apesar de classificadas separadamente pela CNAE, em grande parte, apresentavam ambas as nomenclaturas e realizavam os serviços relacionados com as duas classes, impossibilitando avaliá-las separadamente.

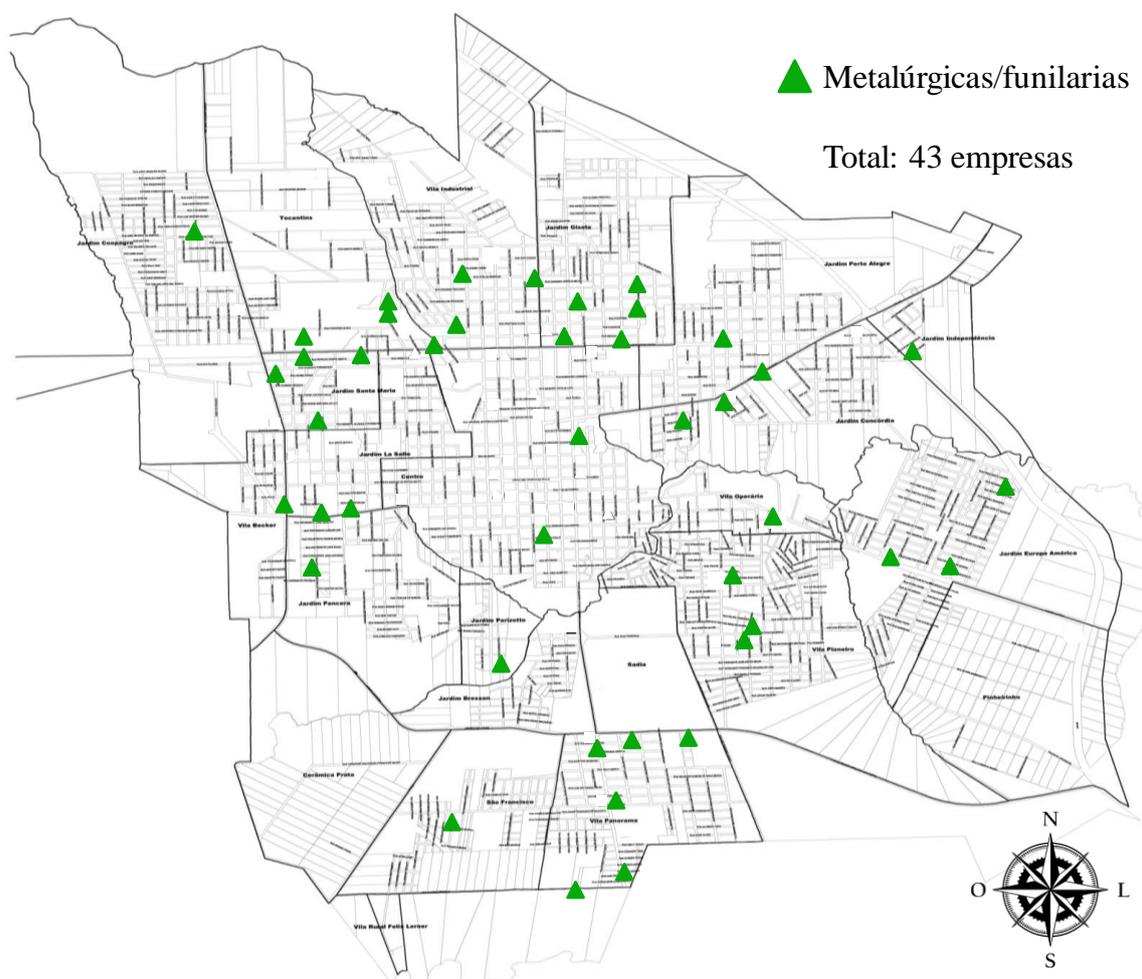


Figura 4.4 – Resultado do mapeamento das empresas metalúrgicas e/ou funilarias do município de Toledo - PR. Fonte: autoria própria, mapa adaptado de Toledo (2018).

Foi observado que as empresas metalúrgicas estão dispostas tanto em áreas industriais como em bairros residenciais. Isso evidencia a importância de um controle mais rigoroso nas emissões destes empreendimentos, devido aos pontos de emissão próximos a áreas habitadas, trazendo prejuízos à saúde e bem-estar da população próxima.



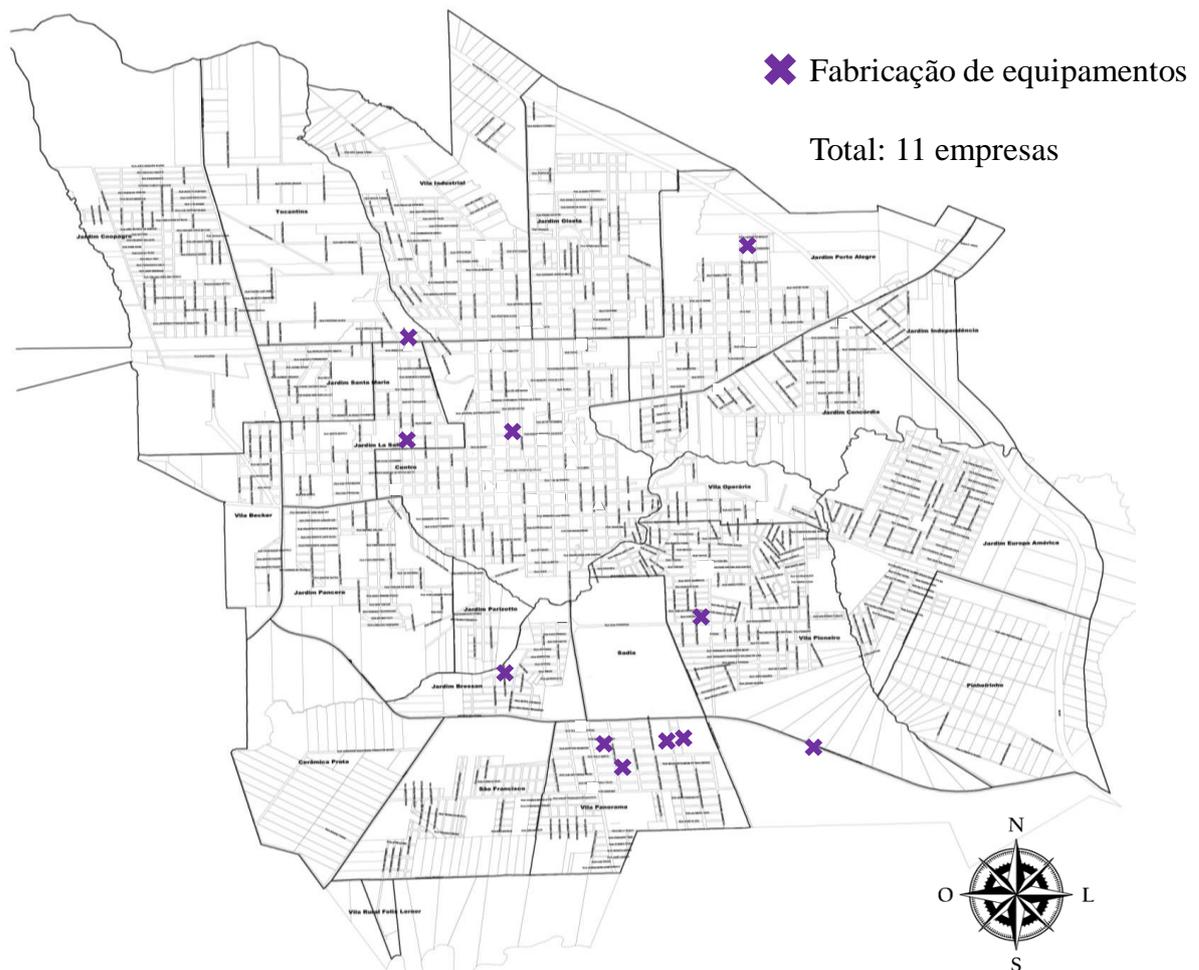


Figura 4.6 – Resultado do mapeamento das empresas de fabricação de equipamentos do município de Toledo – PR. Fonte: autoria própria, mapa adaptado de Toledo (2018).

Na Figura 4.7 registraram-se os resultados do mapeamento de empresas que oferecem serviços de chapeação e pintura automotiva.

Nesta categoria, foram identificadas 24 empresas. Os pontos em vermelho indicam a localização destas empresas no município. Para esta categoria também foi observada a distribuição dos empreendimentos diversas regiões do território analisado, mostrando atuação e, conseqüentemente, o potencial de emissão de poluentes gasosos, também em áreas residenciais.

Nestes locais são oferecidos diversos serviços de manutenção automotivos, sendo que a geração de poluentes gasosos é característica das etapas de tratamento de superfície e pintura, além da lavagem de peças. Nestas etapas solventes orgânicos são empregados para diluir a tintas e materiais de recobrimento, além de facilitarem a limpeza de peças com tinta ou graxa.

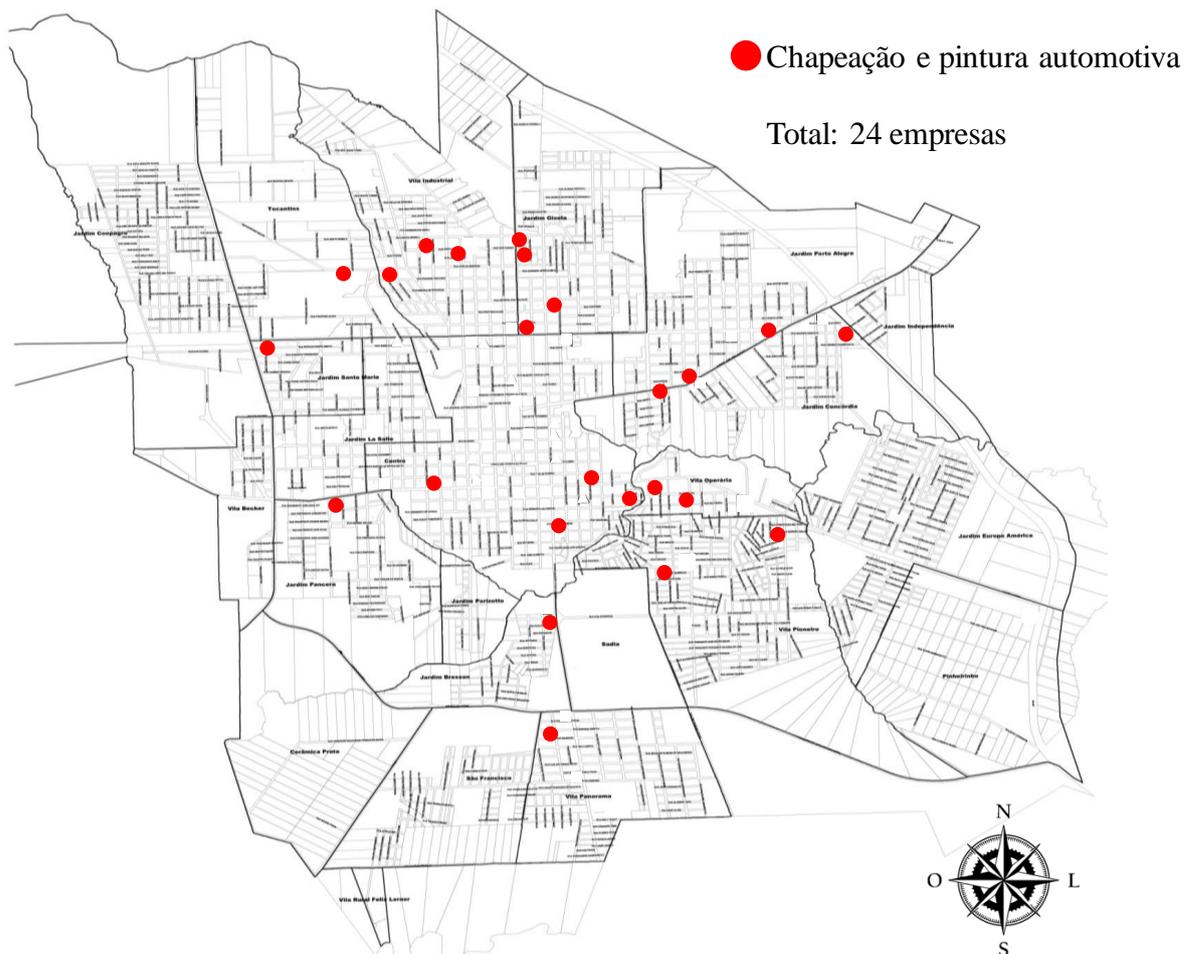


Figura 4.7 – Resultado do mapeamento das empresas de chapeação e pintura de automóveis do município de Toledo - PR. Fonte: autoria própria, mapa adaptado de Toledo (2018).

Na

Figura 4.8 apresentam-se os resultados consolidados do mapeamento das empresas com potencial de geração de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis. Foram identificados os empreendimentos nas categorias postos de combustíveis, metalúrgica/funilarias, chapeação/pintura de automóveis e fabricação de máquinas e equipamentos.

O mapeamento foi realizado apenas na sede do município justificando valores menores dos que os resultados do levantamento na plataforma de prospecção de empresas que leva em conta todas as regiões abrangidas pelo município, contando os empreendimentos nos distritos pertencentes. Além disso, houve a ocorrência de empresas inoperantes ainda com registros ativos, e a desatualização dos dados cadastrais dificulta a determinação de um cenário mais próximo ao real.



sentido, foi detectada a necessidade de tecnologias que possibilitem, além da remoção destes compostos do ambiente de trabalho, garantir o tratamento adequado dos resíduos gerados nestes estabelecimentos. Além disso, observou-se a necessidade de estimar o quantitativo de emissões geradas por essas atividades.

#### **4.2. Caracterização dos poluentes gasosos em estudo**

A Tabela 4.2 apresenta o resultado das estimativas de potencial de emissão de poluentes contendo COV nos setores analisados, considerando as empresas do cenário brasileiro. Os resultados apresentados abrangem a nomenclatura da atividade avaliada, o número de empresas levantado na etapa anterior, o fator de emissão para cada atividade e a quantidade estimada de compostos orgânicos voláteis emitido anualmente.

O material avaliado na coluna “volume estimado” varia para cada atividade econômica e está relacionada com a fonte de emissão. Na atividade de extração e fabricação de derivados de petróleo o volume apresentado é de petróleo extraído e refinado no país no último ano segundo dados do boletim gerencial da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2017) e o fator de emissão está relacionado com os dados das emissões estimadas em relatório Sustentabilidade 2017 PETROBRAS, 2018).

Os dados para comércio de combustíveis estão relacionados com o volume de combustível vendido no país no ano de 2017, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2017), e o fator de emissão é a média das emissões indicadas por Capulli e Novello (2007).

A produção de tintas e solventes e os setores que realizam tratamento de superfície tem o volume avaliado como o volume de tinta produzido ou utilizado em cada setor obtidos em apresentações de dados do setor segundo Essle (2017). Os fatores de emissão foram estimados pela composição das tintas de diversas marcas disponíveis no mercado, utilizadas em cada aplicação. Para alguns empreendimentos o volume de tinta utilizado foi estimado com levantamento de dados de consumo em empresas da região.

Tabela 4.2 – Resultado da estimativa do potencial de geração de emissões de COV nos setores analisados, no cenário brasileiro.

<b>Atividade</b>	<b>Número de Empresas</b>	<b>Volume estimado</b>	<b>Fator de emissão (g/L)</b>	<b>COV (ton)</b>
Empresas de extração de petróleo e gás natural	774	1,51x10 <sup>11</sup>	0,783	118233
Fabricação de produtos derivados do petróleo	493	1,10x10 <sup>11</sup>	0,325	24640
Comércio varejista de combustíveis	67391	1,36x10 <sup>11</sup>	0,14	19040
Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas e produtos afins	2896	3,08x10 <sup>9</sup>	1	3080
Empresas de metalurgia	8559	5,14x10 <sup>6</sup>	300	1542
Fabricação de tanques, reservatórios metálicos e caldeiras	1428	3,43x10 <sup>6</sup>	300	1029
Empresas de forjaria, estamparia e tratamento de metais	40689	2,44x10 <sup>7</sup>	300	7320
Empresas de fabricação de máquinas e equipamentos	28164	3,38x10 <sup>7</sup>	300	10140
Empresas de serviços de lanternagem, chapeação e pintura de veículos	49508	6,20x10 <sup>7</sup>	400	24800
Total estimado (toneladas de COV)				209.824

Fonte: autoria própria.

Foi estimado um total de 209824 toneladas de COV emitidas pelas empresas consideradas, onde mais da metade foi oriundo das atividades de extração de petróleo. Devido à natureza dos processos nesta atividade e nas dimensões destas indústrias, os tratamentos convencionais são largamente utilizados neste tipo de empresa. Por esse motivo, apesar de apresentar as emissões mais significativas, não é o setor foco da pesquisa.

Na Figura 4.9 foram registrados os resultados da estimativa de emissões de poluentes gasosos contendo COV na forma gráfica. Pode-se visualizar a destacada participação do setor do petróleo nas emissões. Como citado anteriormente, um total 209824 toneladas de compostos orgânicos emitidos são estimadas nestes setores.

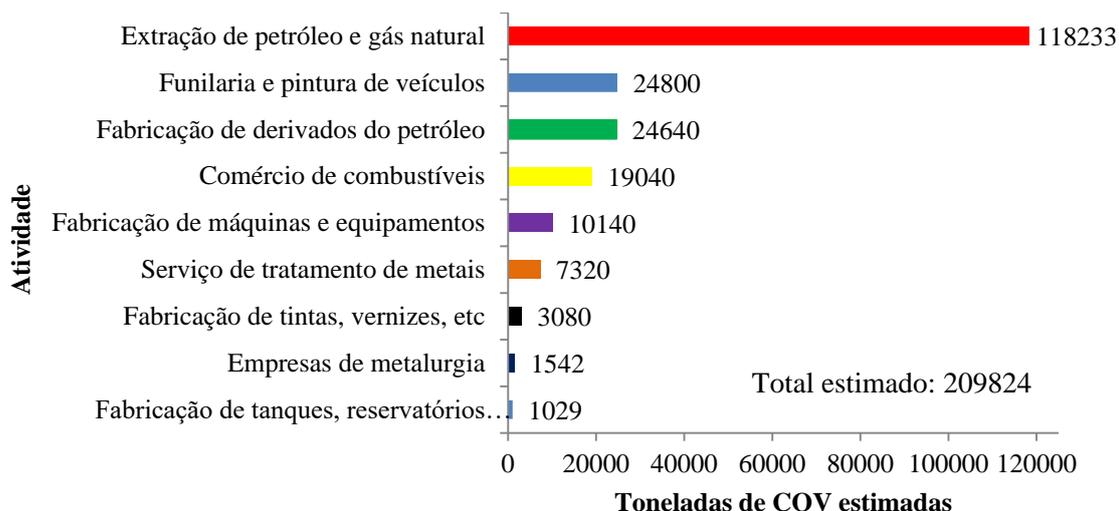


Figura 4.9 - Estimativa de emissões anuais de compostos orgânicos voláteis nos setores analisados no cenário brasileiro. Fonte: autoria própria.

Considerando os valores de volume estimado proporcionais ao número de empresas em cada setor, e o mesmo fator de emissão, determinaram-se as estimativas no estado do Paraná e na cidade de Toledo.

Na Tabela 4.3 foi registrado o número de empresas, volume de material estimado, o fator utilizado em cada setor e o resultado de estimativa de COV emitidos a nível estadual.

Tabela 4.3 – Resultado da estimativa do potencial de geração de emissões de COV nos setores analisados no cenário do estado do Paraná.

Atividade	Número de Empresas	Volume estimado	Fator de emissão (g/L)	COV (ton)
Empresas de extração de petróleo e gás natural	6	1,17x10 <sup>9</sup>	0,783	917
Fabricação de produtos derivados do petróleo	44	9,82x10 <sup>9</sup>	0,325	2199
Comércio varejista de combustíveis	5164	1,04x10 <sup>10</sup>	0,14	1459
Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas e produtos afins	337	3,58x10 <sup>8</sup>	1g/L	358
Empresas de metalurgia	634	3,80x10 <sup>5</sup>	300	114
Fabricação de tanques, reservatórios metálicos e caldeiras	133	3,19x10 <sup>5</sup>	300	96
Empresas de forjaria, estamparia e tratamento de metais	3952	2,37x10 <sup>6</sup>	300	711
Empresas de fabricação de máquinas e equipamentos	3272	3,93x10 <sup>6</sup>	300	1178
Empresas de serviços de lanternagem, chapeação e pintura de veículos	4209	5,30x10 <sup>6</sup>	400	2108
<b>Total estimado (toneladas de COV)</b>				<b>9141</b>

Fonte: autoria própria.

Na Figura 4.10 está registrado na forma gráfica o resultado da estimativa de emissões de poluentes contendo compostos orgânicos voláteis a nível estadual, nos setores analisados. Um total de 9141 toneladas de COV emitidos é estimado a nível do estado do Paraná.

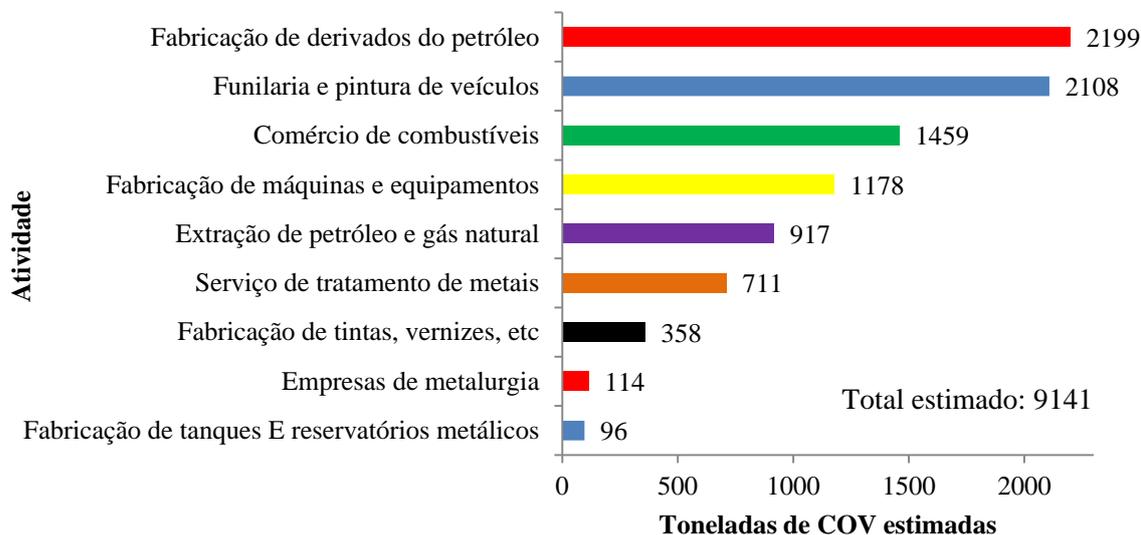


Figura 4.10 - Estimativa de emissões anuais de compostos orgânicos voláteis nos setores analisados no cenário do Paraná. Fonte: autoria própria.

Apesar da atividade extrativa de petróleo não ser destaque no estado em relação ao número de empreendimentos, a participação das refinarias e indústrias de produção de derivados de petróleo nas emissões estimadas de COV é expressiva. Isso se deve principalmente devido a natureza dos seus processos, que tem altas taxas de emissão de poluentes gasosos.

A atividade de funilaria e pintura de veículos destacou-se com expressivos valores estimados de emissões, com mais de 23% do total estimado. Somadas, as atividades que estavam relacionadas com a utilização de solventes orgânicos na pintura e revestimento de superfícies (funilaria e pintura de veículos, fabricação e máquinas e equipamentos, tratamento de metais, metalúrgicas e fabricação de tanques metálicos) representam mais de 46% do total de emissões estimadas, considerando os setores avaliados, a nível estadual.

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados da estimativa de emissão de COV anuais no município de Toledo-PR São apresentadas as atividades classificadas segundo CNAE, o número de empresas, resultado da prospecção, o volume estimado de material produzido e/ou consumido conforme cada atividade, o fator de emissão estimado e por fim a estimativa de emissões de poluentes contendo compostos orgânicos voláteis.

Tabela 4.4 – Resultado da estimativa do potencial de geração de emissões de COV nos setores analisados no cenário do município de Toledo-PR.

<b>Atividade</b>	<b>Número de Empresas</b>	<b>Volume estimado</b>	<b>Fator de emissão(g/L)</b>	<b>COV (ton)</b>
Empresas de extração de petróleo e gás natural	0	1,17x10 <sup>9</sup>	0,783	0
Fabricação de produtos derivados do petróleo	0	9,82x10 <sup>9</sup>	0,325	0
Comércio varejista de combustíveis	70	1,04x10 <sup>10</sup>	0,14	20
Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas e produtos afins	0	3,58x10 <sup>8</sup>	1	0
Empresas de metalurgia	10	3,80x10 <sup>5</sup>	300	2
Fabricação de tanques, reservatórios metálicos e caldeiras	2	3,19x10 <sup>5</sup>	300	1
Empresas de forjaria, estamparia e tratamento de metais	70	2,37x10 <sup>6</sup>	300	13
Empresas de fabricação de máquinas e equipamentos	112	3,93x10 <sup>6</sup>	300	40
Empresas de serviços de lanternagem, chapeação e pintura de veículos	56	5,30x10 <sup>6</sup>	400	28
<b>Total estimado (toneladas de COV)</b>				<b>104</b>

Fonte: autoria própria.

No município de Toledo-PR não existem instalações de empresas de extração e fabricação de derivados de petróleo, nem indústrias de fabricação de tintas, vernizes e afins. Neste cenário, destaca-se a emissão estimada de empresas de fabricação de máquinas e equipamentos com 40 toneladas anuais, que representam mais de 38% do total estimado.

Na Figura 4.11 apresentam-se as estimativas de emissão de compostos orgânicos voláteis na cidade de Toledo-PR na forma gráfica. Por ano, foi estimado um total de 104 toneladas de COV emitidos, segundo resultado do levantamento.

É importante ressaltar que os valores foram resultado de estimativas e que estes dados referem-se apenas aos setores analisados. Os empreendimentos apresentam consumo e/ou produção variável durante os meses do ano e mais variável ainda em relação ao tamanho das empresas. Podendo alterar consideravelmente, na condição real, os valores estimados.

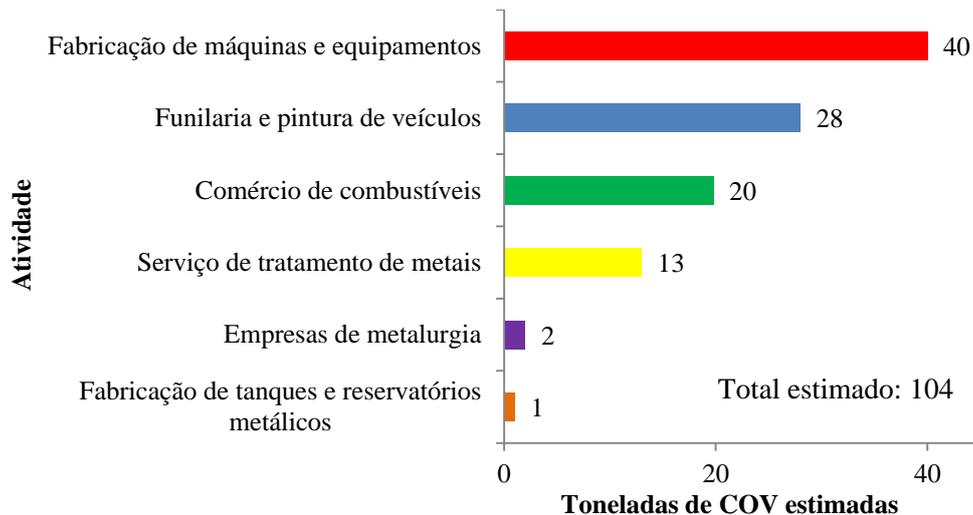


Figura 4.11 - Estimativa de emissões anuais de compostos orgânicos voláteis nos setores analisados no cenário da cidade de Toledo-PR. Fonte: autoria própria.

Na Figura 4.12 apresenta-se o resultado da avaliação das principais etapas do processo de tratamento de superfícies metálicas (pintura automotiva, por exemplo), categorias de empreendimentos que apresentam emissão considerável de compostos orgânicos voláteis e que, conforme detectado pela prospecção tecnológica, apresenta limitações nos processos de tratamento de efluentes gasosos contendo COV.

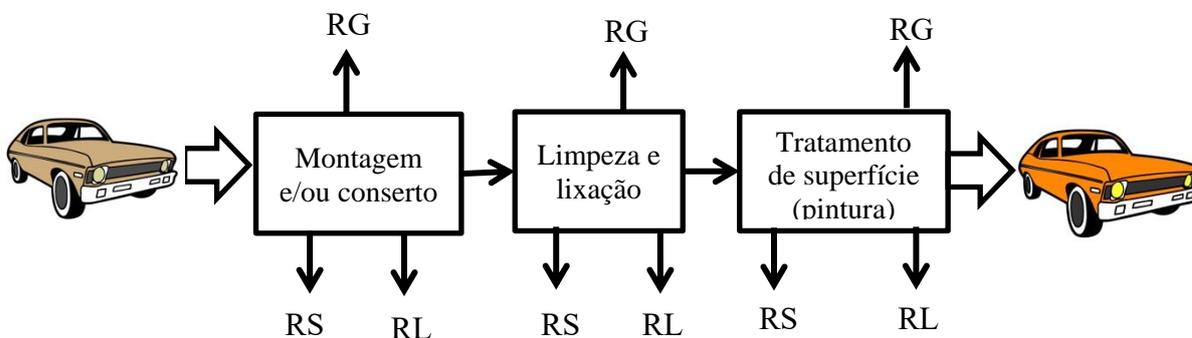


Figura 4.12. Esquema representando o processo de tratamento de superfícies em automóveis e/ou peças metálicas. Fonte: autoria própria.

Como levantado durante a pesquisa, a etapa que tem como característica a emissão dos compostos orgânicos voláteis é na aplicação do revestimento na qual, tipicamente, é utilizado o sistema de aspersão de tinta líquida com adição de solvente orgânico.

De acordo com Reis (2012), a pintura líquida por aspersão, também chamada de aplicação com pistola convencional é um método rápido e muito utilizado pela sua facilidade de aplicação, utilizando-se ar comprimido. A tinta depositada no recipiente é expulsa em direção ao bico da pistola pela ação da pressão do ar. É um método de aplicação de tinta muito utilizado em pintura industrial.

A Figura 4.13 apresenta um esquema do processo de pintura por aspersão. Como citado anteriormente, na maior parte dos empreendimentos de pequeno porte são utilizados apenas exaustores para remoção dos compostos do ar. No esquema foram indicados a entrada da matéria-prima (carro, peças metálicas ou equipamento danificado), dos insumos (tintas e solventes), o produto final (carro ou equipamento reparado) e os resíduos gerados (resíduos sólidos, líquido e gasosos).

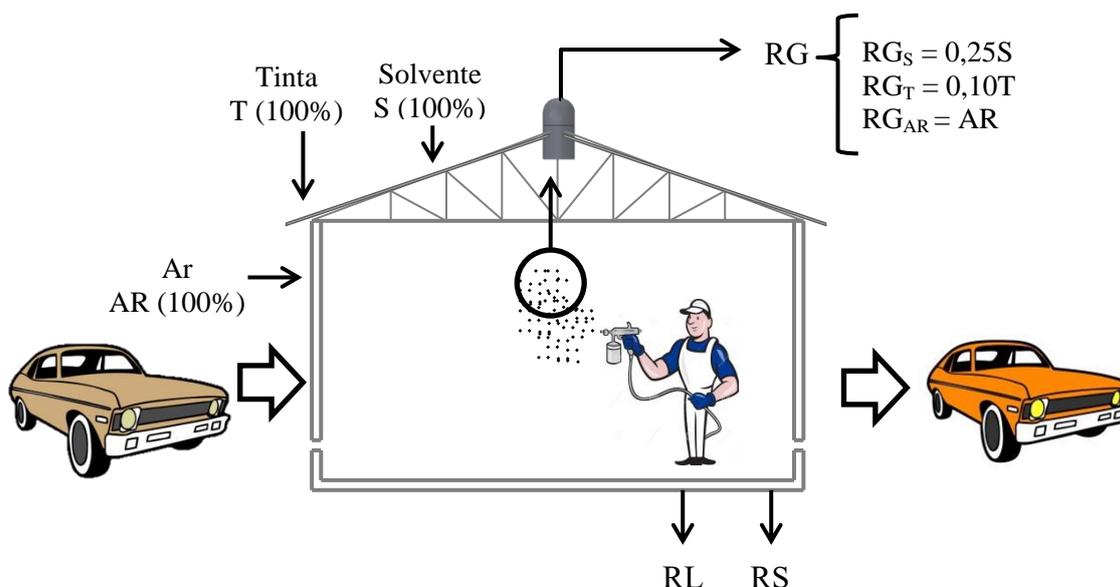


Figura 4.13. Esquema representando o processo de pintura por aspersão. Fonte: autoria própria.

O processo apresenta inúmeras variações dependendo da empresa a ser avaliada. Nas empresas pesquisadas não havia nenhum tipo de tratamento de nenhum dos resíduos.

Os resíduos líquidos característicos, neste caso, seriam restos de solvente utilizados para lavagem de peças e dos recipientes utilizados no processo. Os resíduos sólidos foram caracterizados principalmente como as embalagens dos produtos utilizados no processo e ferramentas que poderiam ser descartados.

Os resíduos gasosos, foco do levantamento realizado teriam como constituintes a tinta com solvente que fica dispersa no ar e o solvente que evapora durante o processo de cura, ou secagem do revestimento. O processo geralmente é realizado em ambiente fechado para não haver deposição de partículas sobre a tinta e são utilizados sistemas de ventilação e exaustão para que os resíduos gasosos sejam encaminhados para fora do recinto.

O método de aplicação por pistola convencional apresenta como limitação o fato de levar a excessivas perdas de tintas durante a aplicação, da ordem de 25% (NUNES; LOBO,

2012). Considerou-se então que 25% do solvente orgânico foi para a corrente de saída, levados pelo sistema de exaustão. No caso da tinta aspergida, da quantidade que acaba ficando no ar na forma de material particulado, parte deste acaba empregado nas paredes, ferramentas, no chão e demais superfícies do local de aplicação. Sendo que, neste caso foi considerado que 10% da tinta utilizada no processo foi direcionada para o sistema de exaustão, juntamente com o solvente.

Além disso, existe uma grande variabilidade no processo já que existem diversos tipos de tinta e de solventes que podem ser utilizados. Cada revestimento possui composição diferente e por este motivo, o balanço de massa foi realizado com base em um dos empreendimentos consultados, avaliando as quantidades e os tipos insumos utilizados para estimar a emissão de compostos orgânicos voláteis neste empreendimento.

A Tabela 4.5 apresenta o balanço de massa realizado conforme indicado pela Sema (2014). Foram registrados os produtos utilizados (tintas e solventes), o volume médio consumido em um mês, a estimativa de horas trabalhadas, as características das tintas (obtidos nas embalagens dos produtos) e o resultado do balanço de massa na forma de carbono orgânico emitido por hora trabalhada.

Tabela 4.5. Balanço de massa para estimativa da emissão de COV em uma metalúrgica de pequeno porte seguindo instruções da SEMA (2014).

	<b>Produto</b>	<b>VC (kg/mês)</b>	<b>ME (kg/L)</b>	<b>SP (%)</b>	<b>VOC (kg/L)</b>	<b>SOLV (kg/mês)</b>	<b>TOC</b>
	<b>Esmalte Sintético</b>	18	-	-	0,502	-	0,96
<b>Produto i</b>	<b>Tinta Poliuretânica</b>	1	1,05	0,45	0,578	-	0,90
	<b>Tinta Epóxi</b>	7	-	-	0,422	-	0,92
<b>Solvente j</b>	<b>Aguarrás</b>	-	-	-	-	8	0,76
	<b>Diluyente Epóxi</b>	-	-	-	-	2	0,84
<b>Tratamento k</b>	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Estimativa de horas trabalhadas por mês (h)</b>	18					
<b>Dados de produção</b>	<b>Área superficial por peça (m<sup>2</sup>)</b>	NA					
	<b>Produção (peças/mês)</b>	NA					
	<b>VC total (kg/h)</b>				<b>1,09</b>		

Fonte: autoria própria

O balanço de massa resultou em uma estimativa de 1,09 kg/h de compostos orgânicos voláteis (na forma de carbono orgânico total) emitidos. Segundo a resolução da

SEMA n° 016/2014, para emissões maiores que 3,0 kg/h, exige-se uma análise mais específica do processo relacionada com a eficiência da aplicação do revestimento. Comparando este valor com a emissão estimada, pode-se verificar que os processos em instalações de pequeno porte tem emissões consideravelmente baixas.

Apesar de a norma admitir a emissão desta quantidade de poluentes gasosos na atmosfera, disponibilizar um processo que garanta a diminuição das emissões e de seus efeitos no meio ambiente e na saúde humana torna-se necessário pela perspectiva científica e ambiental, já que quando somadas as emissões de todos os processos com este potencial de emissão, o cenário é preocupante.

Diante disso, com os dados levantados foi possível detectar a necessidade de soluções tecnológicas para diminuir este volume de poluentes gerados e amenizar os efeitos da geração destes resíduos gasosos. O tratamento destes compostos se faz necessário já que, uma vez emitidos, eles são dispersos por grandes áreas, podendo comprometer a saúde e o meio ambiente. Para isso, foi realizado o estudo e análise de métodos, processos e tecnologias convencionais por meio da prospecção tecnológica.

#### **4.3. Prospecção e análise de métodos, processos e tecnologias convencionais de tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis**

Na Tabela 4.6 foi registrado o resultado da busca de anterioridade na base de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial- INPI. Foram apresentados o número do documento, a data de depósito, o título, as características da tecnologia proposta e as desvantagens de cada uma das tecnologias resultantes da busca.

Como resultado geral, a pesquisa apresentou um total de 357 documentos publicados. Analisaram-se os títulos e resumos e os documentos com aplicação na área de estudo foram registrados em uma planilha eletrônica. Dos quais, os mais relevantes foram apresentados, totalizando oito tecnologias avaliadas detalhadamente.

Tabela 4.6 - Resultado da busca de anterioridade na base de dados do INPI (continua).

<b>N° do documento</b>	<b>Data de depósito</b>	<b>Título</b>	<b>Características</b>	<b>Desvantagem</b>
BR 11 2013 030284 4 A2	31.05.2012	Método e sistema para tratar vapores de carga de tanques de produtos de óleo bruto e de petróleo para produzir eletricidade	Primeiramente é realizada a compressão para separar o vapor em uma corrente líquida e uma corrente gasosa e estas são alimentadas em duas porções diferentes do equipamento.	Exige uma etapa anterior à câmara de combustão para condensar alguns componentes
BR 11 2012 030275 2 A2	29.04.2011	Método e dispositivo para remoção de substâncias orgânicas voláteis a partir do ar contido de habitats fechados	Utiliza um leito de zeólita para adsorver os gases de ambiente fechado para realimentação com ar limpo.	Não faz o tratamento dos compostos orgânicos voláteis, apenas concentra os compostos para posterior tratamento.
BR 11 2012 018774 0 A2	24.01.2011	Melhoria em oxidadores térmicos, usando luz solar concentrada	Utiliza admissão de energia solar para otimizar o processo de oxidação.	Dependência das condições ambientais favoráveis para operação.
BR 11 2015 019654 3 A2	13.02.2014	Filtragem regenerativa e sistema de redução de COV	Sistema de exaustão e filtração do ar para remoção dos COV.	Não faz o tratamento dos compostos orgânicos voláteis, apenas concentra os compostos para posterior tratamento.
PI 0604430-1 A2	03.10.2006	Processo de tratamento de gases através do uso de biofiltro no circuito do processo	Utilização de microrganismos na conversão e tratamento dos compostos orgânicos voláteis	Concentração de COV limitante devido toxicidade e necessidade de sistema de oxigenação e umidificação para manutenção do sistema.

Tabela 4.6 – Resultado da busca de anterioridade na base de dados do INPI (continuação).

Nº do documento	Data de depósito	Título	Características	Desvantagem
PI 0405938-7 A2	22.12.2004	Sistema de biofiltragem	Utilização de microrganismos na conversão dos compostos orgânicos voláteis	Como acontece nos biofiltros em geral, a concentração de COV é limitante. Além da necessidade de manutenção do sistema.
PI 9602925-0 A	28.06.96	Processo para a recuperação de compostos orgânicos voláteis a partir de uma corrente gasosa de exaustão	Utiliza processo de condensação para recuperar os COV.	A corrente refrigerante é um fluido criogênico, necessário para atingir as temperaturas necessárias.
PI 9608401-4 B1	17.05.96	Processo para redução de emissões de substâncias químicas voláteis de uma unidade industrial	Inserir a utilização de combustíveis auxiliares no tratamento de COV	É a forma de tratamento difundida atualmente. Porém utilizando GN ou GLP, o que aumenta os custos.

Fonte: autoria própria.

Cheng (1996), na patente PI 9602925-0 A, apresenta um processo de recuperação de COV através da condensação de uma corrente gasosa de exaustão. Utilizando fluido criogênico em contracorrente em relação ao gás de exaustão contaminado com COV e com possibilidade de separação dos compostos recuperados. Exige alto investimento inicial e maior custo de operação.

A patente BR11201303022844 A2 compreende um sistema de tratamento de vapores de derivados de petróleo e aproveitamento na produção de eletricidade. Neste processo, primeiramente, é realizada a compressão dos vapores para separar em uma corrente líquida e uma corrente gasosa que são alimentadas em duas porções diferentes do equipamento, compensando a adição de combustível adicional, porém adicionando a necessidade de um processo anterior.

Na patente BR1120120187740 A2 se propõe um sistema de admissão de luz solar concentrada direcionada para o equipamento de oxidação térmica proporcionando otimização da oxidação pelo aumento da temperatura interna e também favorecendo a convecção e eliminação de pontos frios (gradiente de temperatura).

Os pedidos PI 0405938-7 A e PI 0604430-1 A apresentam processos de tratamento utilizando biofiltração. A concentração de poluentes é o fator limitante na aplicação de biofiltros, sendo que os componentes podem causar efeito tóxico sobre os microrganismos. Além disso, o sistema necessita de recursos adicionais para controle de umidade e oxigenação, aumentando os custos de implantação e manutenção.

Em PI 9608401-4 B1, Abrams, *et al.* (1999) apresentam um sistema para tratamento de gases de exaustão utilizando um combustível auxiliar na câmara de oxidação. Segundo os autores, a seleção do fluido combustível é crítica, pois a sua oxidação fornece uma quantidade substancial do calor que é requerido para controlar as condições operacionais. Além disso, existe a alternativa de utilização de catalisadores e o combustível deve exercer a menor influência possível sobre a atividade do catalisador.

Os compostos presentes no fluido combustível devem estar no estado de vapor em condições operacionais. Fluidos combustíveis adequados compreendem monóxido de carbono, hidrogênio, compostos de hidrocarboneto e compostos orgânicos contendo pelo menos um átomo de oxigênio por molécula. Genericamente, compostos orgânicos úteis como fluidos combustíveis de acordo com a invenção consistem de compostos, tais que alcanos, alcenos, álcoois, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos e misturas dos mesmos, que possuem pontos de ebulição normais em uma faixa de temperatura abaixo de cerca de 200°C até cerca de -165°C e preferivelmente em uma faixa de temperatura abaixo de cerca de 130°C até cerca de 30°C (ABRAMS, *et al.*, 1999).

Na Tabela 4.7 foram registrados os documentos de patente resultado do levantamento na base de dados internacional Espacenet. A pesquisa resultou em 94 documentos, os quais foram avaliados pelo resumo e os mais relevantes para o trabalho foram registrados em planilha eletrônica. São apresentados cinco documentos avaliados, dos quais foram registrados o número do documento, a data do depósito, o título, características e as desvantagens de cada uma das tecnologias relevantes para o trabalho. A maior parte dos pedidos da base Espacenet estava relacionada com o estudo do uso de catalisadores específicos no tratamento de compostos orgânicos voláteis.

Tabela 4.7 – Resultado da busca de anterioridade na base de dados Espacenet.

<b>N° do documento</b>	<b>Data de depósito</b>	<b>Título</b>	<b>Características</b>	<b>Desvantagem</b>
CN1054984 78	20.04.2016	Method and device for purifying VOCs through gas-phase photolysis and liquid-phase photocatalytic oxidation	Combina processo de fotólise em fase gasosa e fotocatalise em fase líquida para tratamento de COV.	Utiliza diversas etapas e necessita de catalisador para reação com eficiência necessária
CN1919455 (A)	28.02.2007	Process for eliminating volatile organic pollutant by catalytic oxidation	Apresenta técnica de produção de tubos catalisadores para tratamento de COV.	Exige manutenção principalmente se houverem picos de concentração das amostras.
CA2245827 (A1)	14.08.1997	Catalysts for the full oxidation of volatile organic compounds	Catalisadores compostos de um metal alcalino, alcalino terroso e um lantanídeo para diminuir temperatura na oxidação térmica	Apresenta as mesmas limitações dos demais sistemas com utilização de catalisadores.
KR2004007 4872 (A)	26.08.2004	Apparatus for removing volatile organic compounds by oxidation catalyst using electric current	Os COV são removidos pela aplicação de corrente elétrica em um eletrodo revestido com catalisador específico.	Necessidade de catalisador fixado sobre superfície metálica e a manutenção deste sistema. Formação de produtos intermediários.
KR2008010 3826	28.11.2008	Adsorption-desorption and catalytic oxidation hybrid system for removing volatile organic compounds	Propõe um sistema híbrido de adsorção e oxidação térmica. A adsorção ocorre em multi-etapas e a dessorção dos compostos ocorre com aproveitamento da energia da oxidação	Exige um detalhado controle de temperatura entre as duas regiões. É suscetível aos problemas comumente encontrados na oxidação catalítica

Fonte: autoria própria.

Atualmente, o uso de catalisadores e do pré-aquecimento do fluxo de poluentes é bastante difundido na oxidação térmica convencional. Yang e Reedy já no ano de 1977

descrevem na patente US 4059676 a decomposição de compostos orgânicos halogenados em contato com catalisador de rutênio-platina em temperaturas a partir de 350°C.

Diante do cenário levantado em relação ao desenvolvimento tecnológico no tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis, verificou-se os gargalos tecnológicos relacionados a aplicação do tratamento em processos de pequeno porte. Foi detectada a ausência de tecnologias que viabilizem sua aplicação nestes estabelecimentos.

Neste ponto, confirma-se a necessidade de aplicação de esforços e de conhecimento científico para buscar alternativas para atendimento desta demanda, oferecer uma tecnologia alternativa para o tratamento de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis.

#### **4.4. Desenvolvimento e proposição de tecnologia alternativa para tratamento de poluentes gasosos contendo COV**

Por meio da prospecção das tecnologias disponíveis avaliou-se que a oxidação térmica constitui-se um método já consolidado, mas ainda com campos a serem estudados. Diversos estudos vêm sendo realizados em função de modificações deste processo que proporcionem novas aplicações.

Verificou-se que a principal limitação da oxidação térmica está relacionada com a necessidade de utilização de um combustível auxiliar. As temperaturas necessárias para a ocorrência das reações químicas de oxidação dentro da câmara de combustão exigem a inserção de substâncias combustíveis, geralmente gás natural ou gás liquefeito de petróleo (GLP) (SCHIRMER, 2008). O que gera aumento da matriz de custos do processo.

A proposta da tecnologia inovadora foi inserir um processo que pudesse gerar combustível auxiliar utilizando como matéria-prima componentes com maior viabilidade econômica.

Cardoso, *et al.* (2010) desenvolveram um sistema de queima de gases oriundos da carbonização de lenha. Os autores detectaram que a carbonização de madeira gera gases de composição variada, porém altamente combustível. Na carbonização tradicional, esses gases são emitidos diretamente para a atmosfera (SOUZA, *et al.*, 2016). Em um processo de queima, os gases gerados poderiam ser energeticamente aproveitados.

Neste sentido, a alternativa levantada para o desenvolvimento da tecnologia foi a utilização de um sistema de pirólise/carbonização de material lenhoso com baixa concentração de oxigênio, para geração de gases combustíveis, que supriria a necessidade de combustível auxiliar do processo de oxidação térmica.

O tanque interno utilizado para geração de gases combustíveis pelo processo de pirólise/carbonização apresentava pequenos orifícios para possibilitar a saída dos gases. Com a geração de gases no interior do tanque, ocorreria o aumento da pressão interna, garantindo baixos níveis de oxigênio devido à diferença de pressão após o início da gaseificação.

Esse sistema foi aquecido por material em combustão, mantido sob o tanque interno. A chama inicialmente fornecida teve o intuito de manter o processo de gaseificação e fornecer a chama para ignição quando do início da liberação dos gases combustíveis. A Figura 4.14 apresenta a configuração inicial planejada para a tecnologia, ilustrando um tanque externo contendo o tanque interno, contendo biomassa para carbonização/pirólise, e a bandeja com material em combustão.

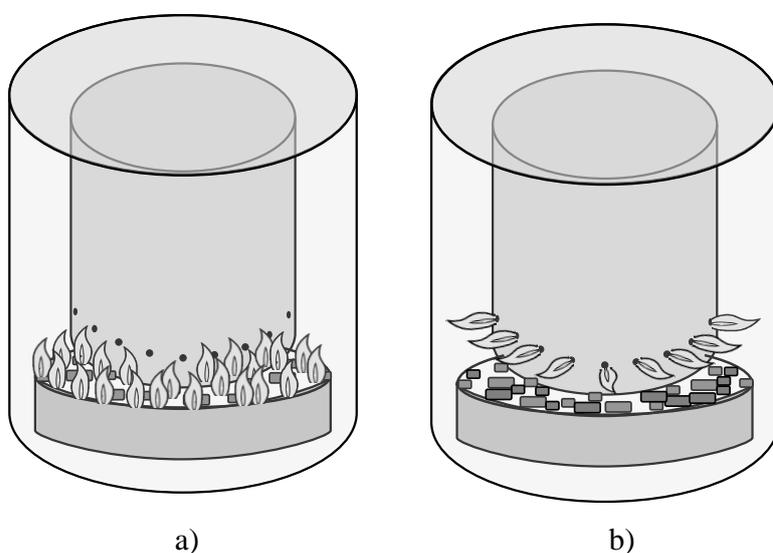


Figura 4.14. Resultado da proposição da configuração da tecnologia: a) chamas do material em combustão aquecendo o sistema; b) chama mantida pelos gases combustíveis gerados no processo. Fonte: autoria própria.

Portanto, o processo contaria com a produção de gás combustível no tanque interno, e esses gases seriam encaminhados, juntamente com a entrada de poluentes, em uma câmara onde seria realizada a mistura do efluente gasoso contaminado e do gás produzido. Esta mistura, em contato com a chama ofereceria a temperatura necessária para a

ocorrência da oxidação dos compostos orgânicos presentes na corrente com poluentes gasosos.

Partindo da proposição deste modelo, foi realizado o teste preliminar de bancada para avaliar questões de formato e configuração da tecnologia, além do tempo até o início e o tempo de duração da chama.

#### 4.4.1. Testes preliminares

A Figura 4.15 apresenta o módulo experimental de bancada em operação. Pode-se visualizar os dois cilindros metálicos sobre a chama do bico de Bunsen. Também é possível observar a formação de chama no interior do cilindro maior devido a formação e liberação dos gases combustíveis do interior do cilindro menor pela carbonização do material lenhoso inserido.

Houve liberação de gases combustíveis, e formação de chama, demonstrando a possibilidade de utilização destes para acionamento de uma chama e aplicação no processo de oxidação térmica de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis (COV).



Figura 4.15 - Teste preliminar com módulo experimental. Fonte: autoria própria.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos utilizando o módulo experimental. Foram registradas as massas inicial e final do produto sólido, o tempo para início da chama e o tempo de duração da chama. Constatou-se que seria possível a geração dos gases combustíveis no interior do tanque interno pela obtenção de chama, porém para o início da chama houve um tempo de 40 minutos, de modo que um grande gasto energético foi feito para um tempo de liberação de uma mistura de gases efetivamente combustível de apenas 3 minutos.

Tabela 4.8 - Resultados do teste preliminar

<b>Dados medidos</b>	<b>Resultado</b>
Massa inicial de madeira (g)	188
Massa final de madeira (g)	140
Tempo para início da chama (min)	40
Tempo de chama (min)	3

Fonte: autoria própria.

Foram investigadas possíveis formas de favorecer o processo. Segundo Oliveira (2015) o gás inicialmente formado no processo é composto por vapor d'água e pouca quantidade ácidos orgânicos. Com isso, foi possível verificar a necessidade de trabalhar com materiais lenhosos devidamente armazenados, longe de fontes de umidade para diminuir o tempo de duração da etapa de liberação de água e gases não combustíveis.

Nos testes preliminares, a chama do Bico de Bunsen teve a função de aquecer o sistema até iniciar a liberação dos gases combustíveis. No sistema proposto, uma bandeja com material em combustão teria esta funcionalidade, e também de fornecer a chama necessária para ignição do fluxo de gás combustível, substituindo a fonte externa utilizada no experimento inicial.

Os sólidos resultantes do processo apresentaram aspecto próximo ao carvão vegetal comercial, porém de forma heterogênea, com partes do material lenhoso não carbonizadas. Constatou-se a possibilidade de utilizar o equipamento tanto para o tratamento dos poluentes, como na geração de um produto sólido com potencial para utilização em outros processos ou para a comercialização, atendendo os objetivos iniciais para configuração do equipamento.

#### **4.5. Planejamento, projeto e prototipagem da solução tecnológica**

Para a realização de novos experimentos, optou-se por realizar o projeto de um protótipo, a fim de possibilitar a verificação dos diversos elementos relacionados a operacionalização do equipamento.

#### 4.5.1. Projeto e planificação dos desenhos

Seguindo a configuração inicialmente proposta, o sistema seria composto de um tanque interno onde ocorreria a gaseificação do material lenhoso e liberação para um tanque externo onde haveria a mistura destes gases combustíveis com o efluente a ser tratado. Depois de analisadas algumas configurações, o modelo de tanque do equipamento foi definido.

Na Figura 4.16. foram registrados a vista frontal do equipamento de tratamento proposto e o desenho do tanque interno projetado. Na Figura 4.16.a) o desenho técnico apresenta a indicação da nomenclatura das dimensões, que ficaram em função do diâmetro do bocal de entrada (D).

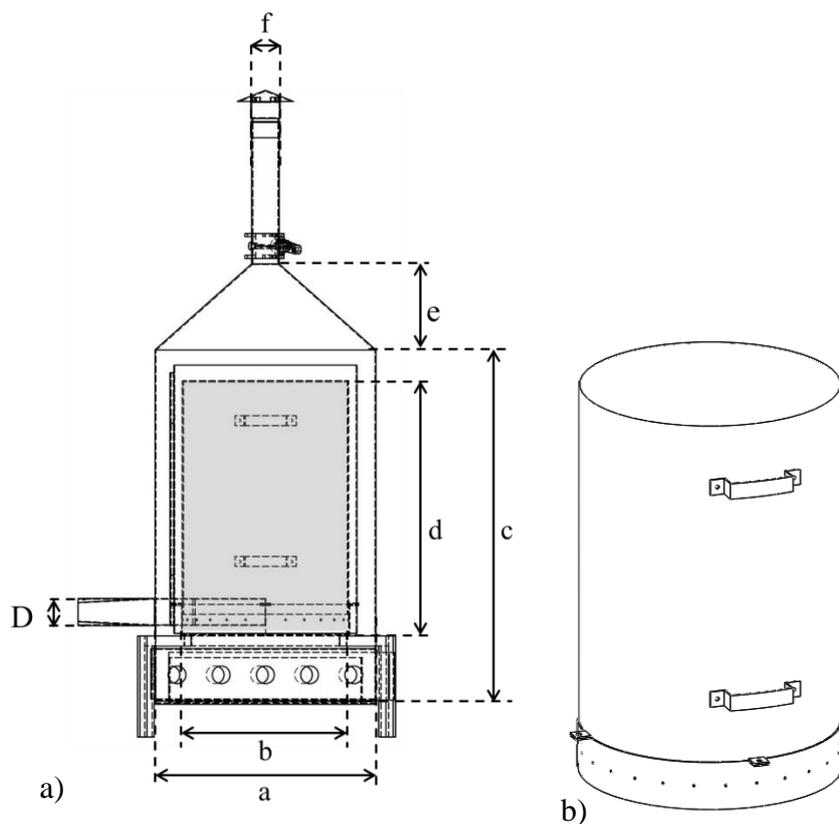


Figura 4.16 – Representação do tanque interno: a) indicado no interior do equipamento e as dimensões nomeadas; b) detalhes das alças e travas. Fonte: autoria própria.

A Figura 4.17 apresenta o resultado do projeto do equipamento, com as vistas superior e isométrica. O tanque externo, ou carcaça, delimita a região onde vai ocorrer a oxidação dos gases poluentes. O efluente contaminado é coletado de uma cabine de pintura, ou setor de liberação de solventes orgânicos por meio do sistema de exaustão e é direcionado para o equipamento por uma tubulação. A entrada dos poluentes fica localizada na parte traseira do equipamento e foi projetada para que a entrada dos gases

ocorresse com fluidodinâmica similar à encontrada em ciclones, possibilitando maior contato entre a corrente de poluentes gasosos e de gases combustíveis.

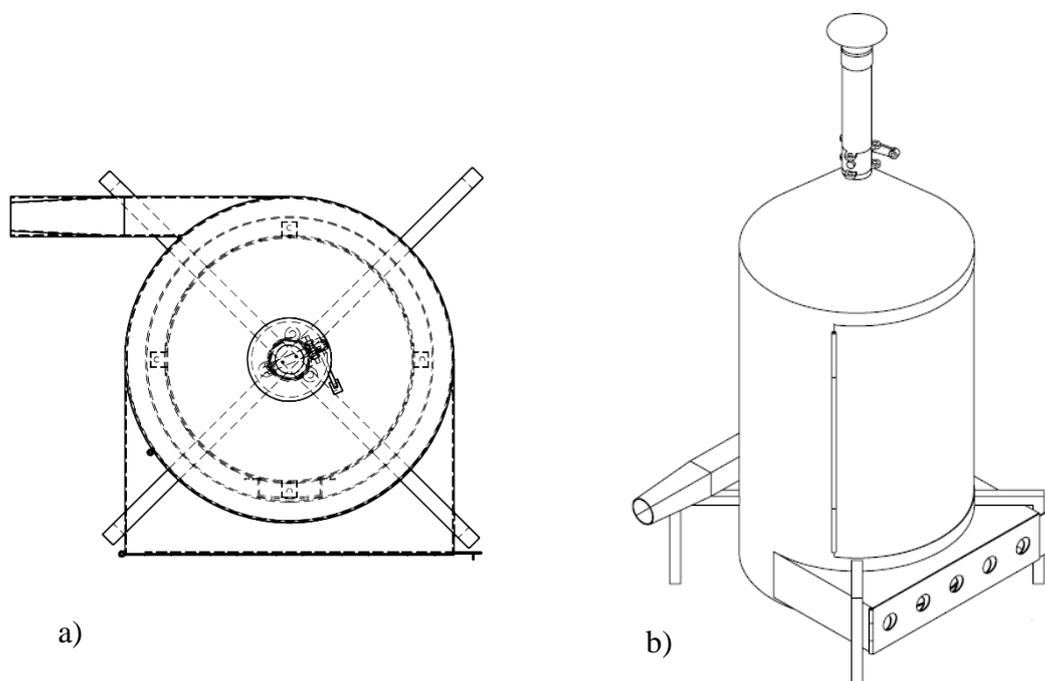


Figura 4.17 – Desenhos do projeto do equipamento de tratamento de compostos orgânicos voláteis: a) vista superior; b) vista isométrica. Fonte: autoria própria.

A saída de gases tratados se dá pela parte superior do equipamento, por meio de uma chaminé. Além disso, elementos auxiliares como a abertura frontal móvel possibilita o controle de entrada de ar e a válvula de controle de saída na chaminé foram adicionados. O tanque interno é inserido na carcaça pela porta frontal e um suporte sustenta o equipamento.

Na Figura 4.18 é possível visualizar o tanque interno inserido no equipamento. Além disso, foi adicionada uma bandeja onde é inserido material em combustão, que provê a energia para iniciar o sistema de gaseificação do material lenhoso no tanque interno.

Após a etapa de projeto das partes do equipamento, realizou-se a planificação dos componentes para a construção. Todos os elementos do equipamento foram planificados e dimensionados. Estas peças foram exportadas para o software *AutoCAD 2016*® e repassadas para a empresa parceira para construção do protótipo.

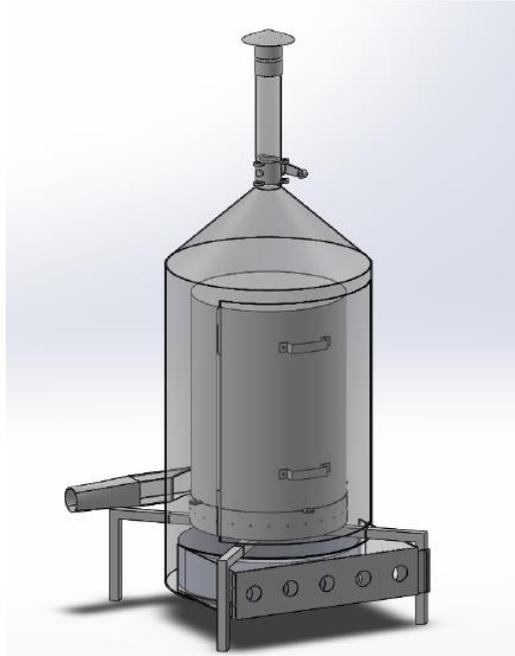


Figura 4.18 - Representação dos componentes do equipamento montado. Fonte: autoria própria.

#### 4.5.2. Construção

A etapa de construção foi iniciada pelo corte das chapas de aço. Figura 4.19 apresenta as chapas de aço utilizadas na construção do equipamento. Na Figura 4.19a) tem-se chapas inteiras, uma delas utilizada para o corte a laser da peça para montagem do tanque externo e demais peças com maior detalhamento. A Figura 4.19b) mostra os retalhos aproveitados para confecção das peças menores.

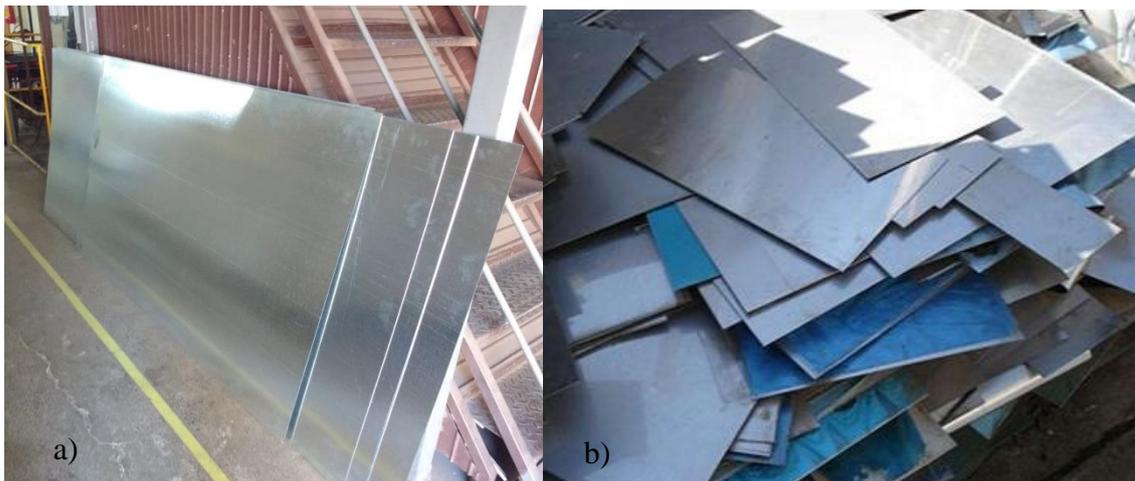


Figura 4.19. Chapas de aço utilizadas para construção: a) chapas inteiras; b) retalhos de aço utilizados em peças menores. Fonte: autoria própria.

A Figura 4.20 apresenta as peças cortadas na própria empresa parceira. Os cortes retos foram realizados em guilhotina industrial, conforme a Figura 4.20a) e as peças

circulares do tanque interno foram cortadas em máquina de corte plasma, como apresentado na Figura 4.20b).



Figura 4.20. Corte das chapas de aço: a) em guilhotina industrial; b) em máquina de corte plasma. Fonte: autoria própria.

Para a conformação dos cilindros, as extremidades das chapas metálicas foram dobradas em dobradora industrial e foi utilizada uma calandra simples motorizada para chapas. A Figura 4.21 apresenta o processo de conformação das peças.



Figura 4.21. Conformação das partes cilíndricas utilizando: a) dobradora industrial; b) calandra simples motorizada para chapas. Fonte: autoria própria.

Seguiu-se com a montagem das peças utilizando soldagem MIG. As peças foram encaixadas e soldadas seguindo o projeto. A Figura 4.22 apresenta o processo de solda e montagem do equipamento.



Figura 4.22. Montagem e soldagem da tecnologia proposta. Fonte: autoria própria.

Como resultado da montagem a Figura 4.23 apresenta a finalização da montagem do tanque interno contendo a tampa com orifícios para saída dos gases combustíveis e travas rápidas, da bandeja para o material em combustão, e da válvula manual instalada na saída dos gases tratados.



Figura 4.23. Detalhes das peças finalizadas: a) tanque interno; b) bandeja; c) válvula manual da chaminé. Fonte: autoria própria.

O equipamento completo foi finalizado e transportado para as imediações da UNIOESTE – *Campus* de Toledo. A Figura 4.24 apresenta a comparação entre o desenho do projeto e o equipamento finalizado e montado. A etapa de construção do protótipo foi satisfatória, com o equipamento dentro das especificações projetadas, atendendo a necessidade do projeto.



Figura 4.24. Comparação entre desenho do projeto e o equipamento finalizado. Fonte: autoria própria.

A Figura 4.25 apresenta o equipamento sendo preparado para a operacionalização. Podem ser observados os detalhes dos componentes construídos e o posicionamento do tanque interno e da bandeja no equipamento.



Figura 4.25. Equipamento montado: a) fechado; b) com porta aberta; c) com portas abertas e tanque interno e bandeja inseridos. Fonte: autoria própria.

Algumas características técnicas do equipamento estão registradas na Tabela 4.9. Partindo da vazão média estimada que os poluentes gasosos entrariam no sistema, foi determinado um diâmetro do bocal e também a velocidade média. Com o diâmetro

calculado, as demais dimensões foram determinadas, gerando um volume total aproximado de 0,33m<sup>3</sup> que refere-se ao volume acima do nível do suporte, conforme indicado na Figura 4.26. O volume útil é o volume total menos o volume ocupado pelo tanque interno, este é o volume teórico onde os gases poluentes circulam durante o processo de tratamento.

Tabela 4.9. Características técnicas do equipamento.

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Vazão média (m <sup>3</sup> /s)	8,15x10 <sup>-2</sup>
Diâmetro de entrada aproximado (m)	5,0 x 10 <sup>-2</sup>
Volume total aproximado (m <sup>3</sup> )	3,30x10 <sup>-1</sup>
Volume do tanque interno (m <sup>3</sup> )	1,67x10 <sup>-1</sup>
Volume útil (m <sup>3</sup> )	1,63x10 <sup>-1</sup>
Área da seção transversal (m <sup>2</sup> )	7,85x10 <sup>-3</sup>
Velocidade média requerida (m/s)	10,35

Fonte: autoria própria.

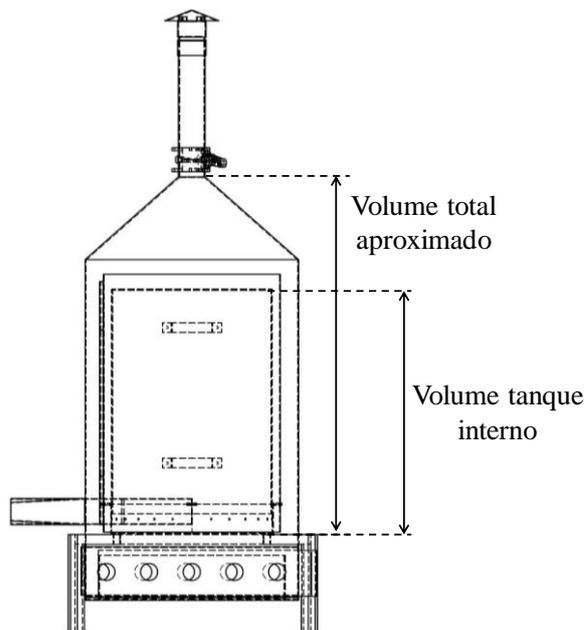


Figura 4.26. Representação do volume total e do volume do tanque interno. Fonte: autoria própria.

Na Figura 4.27 foi apresentado o soprador construído com a base de um liquidificador. Na vista superior pode-se observar a utilização dos canos de PVC para construção do formato que permite a saída mais eficiente do ar. A Figura 4.27 b) representa a medição da velocidade média do sistema utilizando anemômetro digital.



Figura 4.27. Montagem do soprador com bocal de saída: a) vista superior; b) medição de velocidade média do ar com anemômetro. Fonte: autoria própria.

A Figura 4.28. apresenta as duas hélices com 14 e 28 mm de comprimento das pás testadas para avaliação da velocidade do ar.

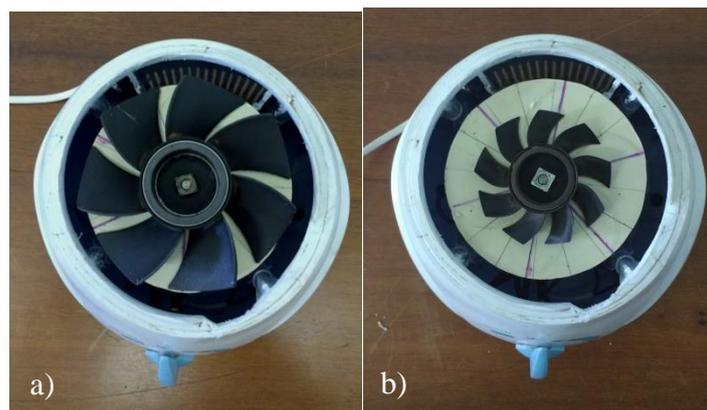


Figura 4.28. Montagem do soprador utilizando base de liquidificador, detalhe da utilização da: a) hélice maior; b) hélice menor. Fonte: autoria própria.

Na Tabela 4.10. registrou-se o resultado dos testes de velocidade do ar com diferentes hélices e velocidades do motor. Avaliando os resultados obtidos, a hélice menor, com 14 mm de comprimento das pás não atendeu as necessidades do sistema.

Tabela 4.10. Velocidades médias de ar obtidas com anemômetro digital para seleção da hélice e da velocidade do motor para o soprador.

Comprimento das pás (mm)	Velocidade do motor	Velocidade média do ar (m/s)
14	1	2,2
14	2	2,4
14	3	2,7
28	1	9,7
28	2	10,0
28	3	10,3

Fonte: autoria própria.

A velocidade média aproximada necessária para manter a vazão de entrada próxima ao estimado era de aproximadamente 10,35 m/s. Logo, foi necessário utilizar a hélice maior combinada com a maior velocidade de rotação do motor.

#### 4.6. Operacionalização e testes experimentais

A Figura 4.29 apresenta a lenha adquirida que foi classificada e segmentada. Foram realizadas marcações para seguir com o corte das amostras dentro das dimensões especificadas.



Figura 4.29. Preparação das amostras de lenha para os experimentos. Fonte: autoria própria.

Utilizando a serra fita as amostras foram cortadas conforme as marcações feitas. Na Figura 4.30 foram registradas as amostras de lenha cortada nos três tamanhos, sendo de dimensões: a) menores que 20 mm; b) menores que 40 mm; e c) menores que 60 mm.

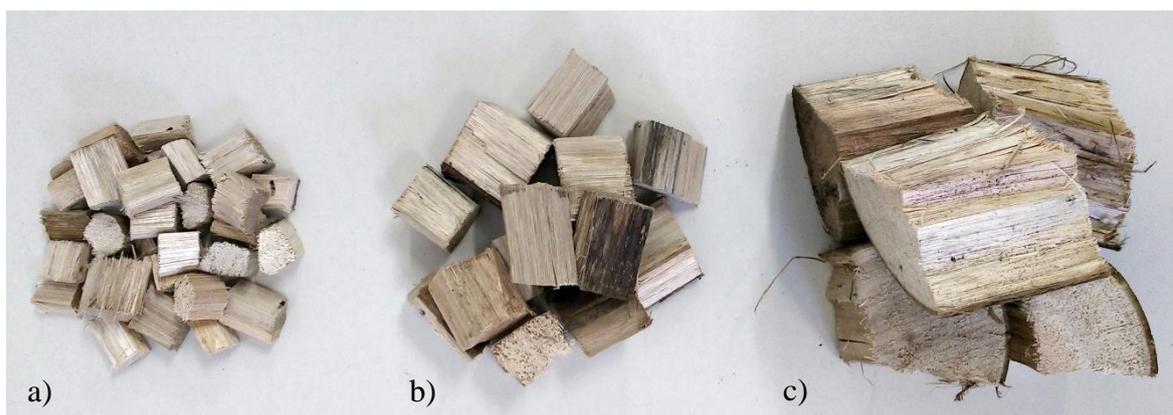


Figura 4.30. Amostras cortadas nas três dimensões a serem avaliadas: a) menores que 20 mm; b) menores que 40 mm; e c) menores que 60 mm. Fonte: autoria própria.

Em cada batelada, as amostras foram inseridas no tanque interno, conforme registrado na Figura 4.31. O tanque foi fechado e posicionado de modo que os orifícios da tampa ficassem na parte inferior, próximo à chama da combustão.



Figura 4.31. Amostras de lenha inseridas no tanque interno. Bateladas de 1 a 7, em sequência, conforme indicado. Fonte: autoria própria.

Na Figura 4.32 é apresentado o sistema montado para iniciar os testes, antes da inserção da bandeja com material em combustão. É possível observar também o soprador, acoplado na entrada dos gases poluentes, simulando o fluxo de ar do sistema de exaustão, que levaria a corrente gasosa contendo os COV a serem tratados.



Figura 4.32. Preparação do sistema de oxidação térmica para testes. Fonte: autoria própria.

A bandeja com material em combustão foi inserida na abertura inferior do equipamento para iniciar o aquecimento do sistema, conforme a Figura 4.33. Pode-se observar o posicionamento do tanque interno que, depois de preenchido com material lenhoso, foi invertido para que os orifícios ficassem posicionados na parte inferior do sistema, garantindo contato com a chama da bandeja, para ignição dos gases liberados) e também com os gases contendo poluentes.



Figura 4.33. Sistema sendo operado, detalhe das chamas do material em combustão e aquecimento do sistema. Fonte: autoria própria.

A Figura 4.34 apresenta os principais estágios observados durante o experimento. Inicialmente, o tanque interno começa a ser aquecido e inicia a liberação de uma mistura gasosa não combustível. Este estágio inicial de aquecimento é caracterizado pela secagem do material lenhoso (WENZL, 1970), ou seja, a concentração de água no gás gerado é elevada.

Para Connor e Salazar (1985), as perdas mais significativas de massa podem ser visualizadas em três fases. Para a faixa de temperatura entre 0 e 350 °C, foi proposta a existência de uma primeira fase referente à eliminação de água, a segunda à decomposição de hemiceluloses e a terceira à decomposição da celulose.

Foi proposta a existência de até cinco fases distintas de perda de massa durante a pirólise segundo Guerira (1988). A primeira fase é situada entre a temperatura ambiente e 100 °C, e corresponde à eliminação da chamada "água livre" ou "higroscópica" da madeira e, que fica retida no lúmen das fibras; a segunda fase, situada entre 100 e 250 °C, também está ligada à eliminação de água.



Figura 4.34. Estágios observados durante procedimento experimental: a) liberação de mistura de gases não combustível; b) início da combustibilidade; c) chama forte e constante; d) diminuição da liberação dos gases combustíveis. Fonte: autoria própria.

Segundo Missio *et al.* (2014) no processo de pirólise, quanto maior a umidade da matéria- prima, maior será o gasto energético e mais brusco é à saída da água na forma de vapor.

Brand *et al.* (2005) realizaram um estudo verificando as características energéticas de resíduos madeiráveis e a influência do tempo de armazenamento na qualidade do material. Pela análise de umidade presente na lenha de *Eucalyptus sp.* com casca, o teor de umidade na lenha logo após o corte foi de aproximadamente 53%, e após armazenamento no pátio, constatou-se que após um mês o teor de umidade analisado foi de 44%. A partir de quatro meses armazenada, a lenha apresentou 33% de umidade e após 6 meses, 28%. Desta forma, associando teor de umidade com o tempo de corte da lenha.

Na segunda fase observada na Figura 4.34 tem-se o início da ignição dos gases. A chama não é constante mas já pode ser observada quando em contato com as chamas da combustão. Logo após é observada a etapa onde a chama encontra-se intensa e constante. As maiores temperaturas são registradas durante esta etapa e a liberação dos gases

combustíveis é efetiva. Quando foi observada a diminuição da chama, logo depois cessou a liberação de gases e o processo foi encerrado.

Ao utilizar o soprador durante a etapa de chama intensa, o sistema aumentou a convecção dos gases no interior do sistema e gerou uma melhor distribuição do calor no interior do equipamento. Na Figura 4.35 foi registrado o sistema com chama forte e constante com e sem a influência do soprador.



Figura 4.35. Sistema com chama constante: a) sem utilização do soprador; b) com sistema do soprador ligado, aumentando circulação dos gases no sistema. Fonte: autoria própria.

A Figura 4.36 apresenta o material carbonizado utilizando a tecnologia desenvolvida. Verificou-se que a carbonização foi visualmente homogênea, sendo que tanto no centro como na região das paredes, o material encontrava-se com o mesmo aspecto, semelhante ao carvão vegetal comercial.



Figura 4.36. Material lenhoso após a carbonização na tecnologia desenvolvida: a) batelada 1 (20mm); b) batelada 2 (40mm); c) batelada 4(60 mm); d) batelada 7 (sem fragmentação). Fonte: autoria própria.

O aspecto homogêneo do carvão gerado é um ponto importante a ser avaliado, pois permite avaliar a eficiência do processo tanto em gerar um carvão de qualidade como garantir que os compostos orgânicos que formam a mistura de gases combustíveis estão sendo extraídos de todo o material, tendo um aproveitamento do potencial de geração dos gases combustíveis disponíveis na biomassa utilizada.

A Figura 4.37 apresenta as amostras de madeira e o carvão gerado durante o processo com a tecnologia desenvolvida.



Figura 4.37. Amostras de madeira e do carvão gerado por cada uma das granulometrias avaliadas. Fonte: autoria própria.

Na Tabela 4.11 foram registrados os resultados da determinação das massas inicial e final de cada batelada e o rendimento de carvão (relação carvão/lenha). Este rendimento foi calculado com as massas das amostras em base úmida e em uma etapa posterior, para comparação com dados da literatura, foi determinado o rendimento gravimétrico de carvão (em base seca), utilizando os dados de umidade, obtidos no item 4.6.2.1 – Determinação do teor de umidade. Também estão registrados os valores de massa de lenha utilizada para combustão na bandeja, com intuito de manter o sistema em aquecimento.

Em relação ao rendimento, as bateladas tiveram uma baixa variação, ficando todas em um intervalo entre 25 e 31%. Pela avaliação dos dados não foi possível estabelecer uma relação entre a granulometria e o rendimento de carvão. No caso das bateladas 1, 2 e 4 (com massa de aproximadamente 2 kg), o maior rendimento foi para a maior granulometria, porém o comportamento não foi seguido ao analisar as granulometrias de 20 e 40 mm, onde o material com menores dimensões teve maior rendimento. Durante o

experimento, os dois maiores rendimentos foram registrados para a batelada 3 (com granulometria 20 mm) e na batelada 7 (com a lenha sem dimensionamento prévio), ou seja tanto com a menor granulometria como com a lenha inteira, o rendimento foi similar, portanto, o experimento evidenciou que a granulometria não influenciou no rendimento do carvão.

Tabela 4.11. Resultados da determinação de massa e rendimento de carvão das bateladas nos testes experimentais.

Batelada	Granulometria (mm)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)	Massa de lenha para combustão(kg)
1	20	2000,09	531,70	26,58	4,3
2	40	2002,31	501,08	25,03	4,3
3	20	2433,56	744,57	30,60	3,8
4	60	2026,21	574,92	28,37	4,2
5	40	5035,17	1381,54	27,44	6,1
6	60	4899,22	1443,31	29,46	5,9
7	NA	10334,11	3186,59	30,84	7,1

Fonte: autoria própria.

Já em relação à quantidade de material utilizado (massa inicial), para todas as granulometrias (20, 40 e 60mm) pode-se observar que ao aumentar a massa inserida no tanque, houve um aumento no rendimento de carvão. Concluiu-se que quanto maior a carga utilizada de material lenhoso, maior o rendimento de carvão.

A massa de lenha consumida durante os testes aumentou conforme o aumento da massa inicialmente inserida no tanque. Este aumento não foi linear com o aumento da massa de madeira pirolisada. Nos experimentos utilizando 2 kg de massa inicial foram necessários aproximadamente 4 kg de lenha para combustão, ao passo que aumentando a massa inicial para 5 kg, o consumo de lenha para queima ficou próximo a 6 kg, e ainda, para aproximadamente 10 kg de massa inicial para pirólise, foi necessário aproximadamente 7 kg de lenha para combustão.

Este aumento deve-se ao fato de que, aumentando a massa de material a ser pirolisado existe um aumento da necessidade de energia a ser fornecida para o sistema. Porém, conforme evidenciado por Santos (2012), da energia total demandada para a carbonização de madeira de eucalipto, quase 49% é consumida na etapa de secagem da madeira, ou seja, o incremento de energia necessária do processo seria diretamente ligado a esta etapa, já que após o início da liberação dos gases, o próprio sistema mantém a temperatura interna por meio das chamas dos gases combustíveis gerados.

#### 4.6.1. Avaliação térmica e tempo de residência

Na Tabela 4.12 registraram-se as temperaturas máximas detectadas na chama dos orifícios durante os testes. Esta temperatura variou durante a liberação dos gases combustíveis e registraram-se as temperaturas que se mantiveram por alguns minutos durante as medições.

Tabela 4.12. Temperatura máxima da chama obtida durante os procedimentos experimentais.

Batelada	Granulometria (mm)	Massa inicial (g)	Temperatura máxima da chama (°C)
1	20	2000,09	370
2	40	2002,31	422
3	20	2433,56	402
4	60	2026,21	380
5	40	5035,17	429
6	60	4899,22	454
7	NA	10334,11	467

Fonte: autoria própria

Em relação às bateladas 1, 2 e 4 (com aproximadamente 2 kg de material), não houve um comportamento consistente, sendo que para a granulometria média (40 mm) a temperatura máxima detectada foi maior que para as demais. Deste modo, não foi possível determinar uma relação entre a granulometria e a temperatura máxima.

Avaliando as bateladas 1 e 3 (com lenha até 20 mm), 2 e 5 (até 40 mm) e 4 e 6 (até 60 mm), observou-se que em todos os casos houve aumento da temperatura máxima detectada conforme aumento da massa de material utilizado nas bateladas. Além disso, analisando os resultados do material sem modificação de tamanho (batelada 7), este foi o processo com maior temperatura de chama. Deste modo, evidenciou-se que existe um aumento da temperatura máxima de chama se aumentada a quantidade de material inserido no tanque interno.

Possivelmente, o aumento da quantidade de material no tanque incrementou a quantidade de gases liberados, gerando uma mistura de gases mais concentrada em gases combustíveis, favorecendo o aumento de temperatura da chama.

Em relação a temperatura atingida pelo sistema e a aplicabilidade do sistema no tratamento dos poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis, Blasin-Aubé, *et al.* (2003) concluíram que a conversão depende da temperatura de oxidação, a qual é dependente da composição da corrente a ser tratada. Um aspecto interessante do tratamento proposto é que, quanto maior a concentração de COV na corrente de poluentes, maior a temperatura atingida e conseqüentemente, maior a eficiência da oxidação.

Em consulta bibliográfica, verifica-se que boa parte dos COV, são oxidados em temperaturas de até 450 °C, além disso, existe a possibilidade de utilização de catalisadores para facilitar o processo de oxidação dos compostos. Ribeiro (2017) demonstrou que para altas concentrações de tolueno (um dos compostos com maior dificuldade de oxidação) é possível se trabalhar com uma temperatura de 270 °C e obter resultados de percentual de degradação próximos de 100 % utilizando oxidação térmica aliada a um leito catalítico comercial.

Além da temperatura máxima, foram avaliados os perfis de temperatura da tampa do tanque interno. A Figura 4.38, apresenta o perfil de temperaturas dos ensaios 1, 2 e 4, em que foram utilizados 2 kg de lenha. O gráfico apresenta o comportamento da temperatura conforme o tempo e as indicações de início da detecção de chama e fim da chama.

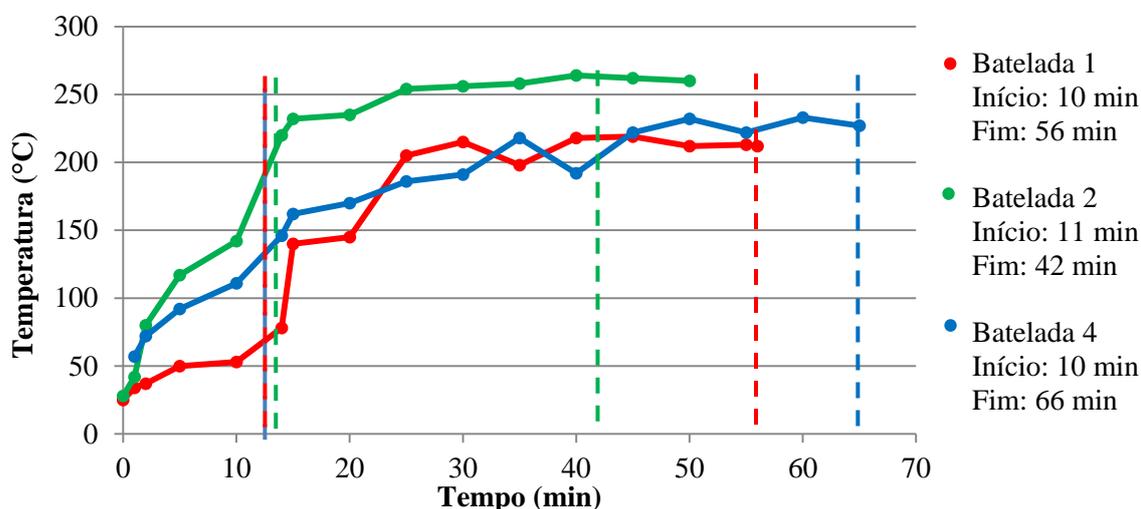


Figura 4.38. Perfil de temperatura para as bateladas 1, 2 e 4 (utilizando 2 kg de lenha com dimensões menores que 20, 40 e 60 mm, respectivamente) com detalhes dos tempos de início e fim da chama. Fonte: autoria própria.

A batelada 2, com granulometria intermediária (40 mm) apresentou menor tempo de liberação de gases combustíveis e de manutenção da chama. Porém, foi a batelada que manteve a maior temperatura durante o experimento. Possivelmente, esta diferença de temperatura, facilitou o processo de liberação dos gases do interior das amostras de lenha, causando um aumento da velocidade de emissão dos gases e esgotando mais rapidamente o material orgânico do interior da lenha, resultando em um tempo de residência menor.

Em relação aos experimentos 1 e 4, as temperaturas registradas estavam próximas e oscilaram em torno de valores médios entre os dois resultados. Observou-se que a batelada com maior granulometria (60 mm) apresentou maior tempo de residência, com mais de

21% de diferença em relação ao tempo total do material com dimensões de até 40 mm. Indicando que granulometrias maiores tem potencial de gerar processos com maior tempo de autonomia.

Na Figura 4.39 foram registrados os perfis de temperatura das bateladas 2 e 5 para comparação do comportamento da temperatura em relação a quantidade de material inserido na tanque (considerando uma mesma granulometria de 40 mm). No gráfico são apresentados também os tempos de início e fim da detecção da chama nos orifícios.

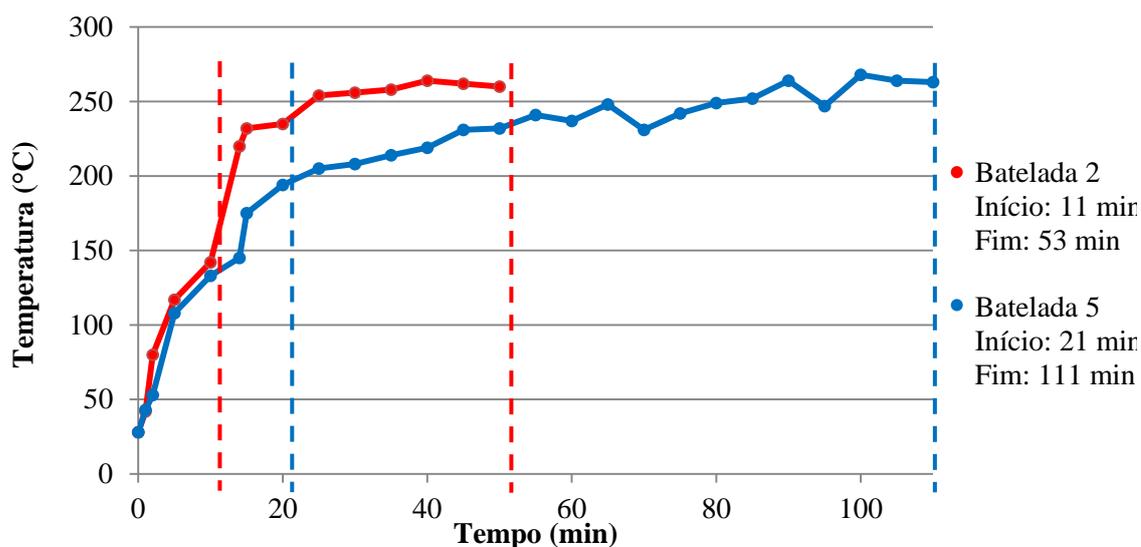


Figura 4.39. Perfil de temperatura para as bateladas 2 e 5 (utilizando 2 e 5 kg de lenha com dimensões menores que 40 mm) com detalhes dos tempos de início e fim da chama. Fonte: autoria própria.

Em relação ao início da detecção da chama, a batelada com maior quantidade de material levou mais tempo para iniciar a liberação de gases combustíveis, principalmente pelo fato da etapa de liberação de água ser mais lenta quanto maior a massa a ser seca. No caso da duração da chama, verificou-se que para a mesma granulometria, o aumento de massa causou aumento considerável do tempo de residência do material, sendo que a duração passou de 42 minutos (com 2 kg de material) para 90 minutos (com 5 kg de material).

De forma que, apesar de levar mais tempo para iniciar a liberação de uma mistura de gases efetivamente combustíveis, a liberação foi mantida por um tempo superior para os processos utilizando maior massa de lenha.

Na Figura 4.40 foram registrados os perfis de temperatura para as bateladas 4 e 6, buscando avaliar o efeito do aumento da massa utilizada para a mesma granulometria (de 60 mm)

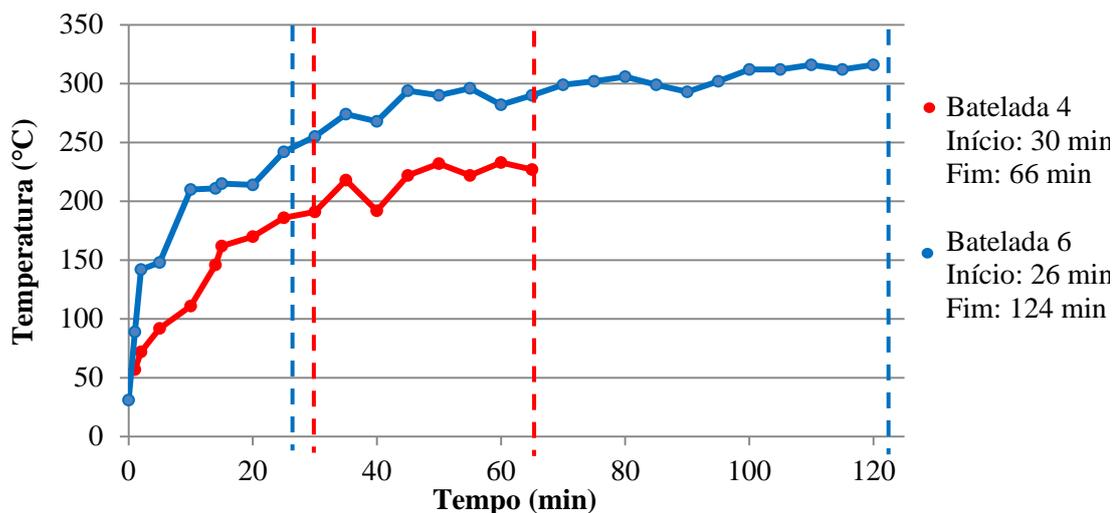


Figura 4.40. Perfil de temperatura para as bateladas 4 e 6 (utilizando 2 e 5 kg de lenha com dimensões menores que 60 mm) com detalhes dos tempos de início e fim da chama. Fonte: autoria própria.

Pela análise dos perfis de temperatura verificou-se que, da mesma forma que no exemplo anterior, a utilização de maior quantidade de madeira, favoreceu o aumento do tempo de residência do sistema, sendo que para uma mesma granulometria (60 mm) a duração passou de 36 minutos (com 2 kg) para 98 minutos (com 5 kg).

Além de gerar maior tempo de duração, o aumento da massa no sistema está relacionado com o aumento da temperatura do sistema, que durante todo o período de teste, foi superior para a batelada com maior quantidade de madeira inserida no tanque interno.

#### 4.6.2. Análise qualitativa e quantitativa dos produtos sólidos e gasosos

A Figura 4.41 apresenta as amostras de carvão já trituradas e peneiradas. As amostras foram vedadas com filme de PVC e mantidas em recipientes devidamente fechados.



Figura 4.41. Amostras do carvão gerado trituradas e peneiradas. Fonte: Autoria própria.

Para avaliar a qualidade do carvão gerado no processo utilizando a tecnologia alternativa proposta foi realizada a análise química imediata das amostras.

#### 4.6.2.1. Determinação do teor de umidade

A Tabela 4.13 apresenta os valores obtidos nos experimentos para determinação do teor de umidade tanto das amostras de carvão, como da amostra de madeira. As análises foram realizadas em triplicata (testes 1, 2 e 3) e as amostras de 1-7 foram referentes às bateladas realizadas na tecnologia proposta. A amostra 8 refere-se a biomassa utilizada no processo, ou seja, a lenha a ser pirolisada.

Tabela 4.13. Resultado da determinação do teor de umidade do carvão e da madeira (em %).

Amostra	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio padrão
1	2,6661	2,8691	2,8899	2,8084	0,0948
2	2,9810	3,0992	2,7248	2,9350	0,14015
3	2,7977	2,9284	2,6905	2,8056	0,0819
4	2,1789	2,3200	1,6183	2,0391	0,2805
5	2,0263	2,3793	2,2669	2,2242	0,1319
6	2,7505	2,4453	2,1861	2,4606	0,1932
7	2,8495	2,0095	2,7795	2,5462	0,3578
8	9,0273	6,0251	10,9565	8,6696	1,7630

Fonte: autoria própria.

A biomassa utilizada, lenha de *Eucalyptus sp.*, teve umidade média de 8,7%. A umidade de materiais lenhosos tem grande variação e se relaciona com diversos fatores como temperatura e umidade do local de armazenamento, idade da planta, tempo passado de corte, entre outros.

Segundo Ribeiro e Vale (2006) e Rosa *et al.* (2012) o carvão vegetal para ser considerado de boa qualidade para o uso doméstico, deve reunir características como alto teor de carbono fixo, baixa umidade, baixo teor de materiais voláteis e baixo teor de cinzas.

Pelos dados obtidos por Brand *et al.* (2005) na lenha de *Eucalyptus sp.* com casca, o teor de umidade na lenha variou de 53% logo após o corte a 28% após seis meses. Desta forma, a lenha utilizada pode ser considerada como de baixo teor de umidade (8,7%), fator desejado para o processo, já que, como foi observado, que a etapa de secagem deve ser minimizada, para otimizar o processo e obter um melhor aproveitamento energético.

Em se tratando de processo de conversão da biomassa em combustível, especificamente na gaseificação, Hoffman (2010) afirma que um alto teor de umidade não gera dificuldades técnicas na gaseificação, mas sim uma redução na eficiência do processo,

pois a energia necessária para evaporar a água e manter a temperatura de operação é obtida pela alimentação de mais combustível e oxidante no sistema.

Porém, considerando que o teor médio de umidade foi menor que 10%, as operações foram facilitadas e o consumo energético diminuído. Por este motivo é interessante garantir um espaço físico adequado para armazenamento da madeira a ser utilizada, minimizando os teores de umidade da biomassa, facilitando o processo de carbonização no equipamento.

Em relação à umidade das amostras de carvão, os resultados foram analisados utilizando o teste de Tukey para comparação de médias. A Tabela 4.14 apresenta os valores das médias e o agrupamento resultado do teste.

Tabela 4.14. Resultados do teste de Tukey para médias dos teores de umidade das amostras, com  $\alpha=0,05$  de significância (p-valor=0,0115).

<b>Fator</b>	<b>Médias</b>	<b>Grupos</b>
2	2,934990716	a
1	2,808387289	ab
3	2,805552899	ab
7	2,546171266	ab
6	2,460628473	ab
5	2,22418451	ab
4	2,039075936	b

Segundo os resultados do teste de Tukey, os teores médios de umidade são diferentes. Ou seja, estatisticamente houve variação na média das amostras a um nível de significância de 5% (p-valor = 0,0115). Verificou-se que as bateladas 4 e 2 tiveram teores de umidade média estatisticamente diferentes, sendo categorizadas em grupos diferentes. Ambas as bateladas foram operadas com 2 kg de material, com granulometria de 40 mm e 60 mm, respectivamente. Neste caso, a maior granulometria apresentou menor teor de umidade. Portanto, verificou-se que a fragmentação do material lenhoso não seria necessária para a operação da tecnologia, já que foi detectada uma média de umidade menor para uma granulometria maior.

OLIVEIRA *et al.* (2015) analisaram amostras de carvão vegetal comercial de quatro municípios do Paraná e obtiveram teores de umidade na faixa de 4,02 a 7,77%. Estes valores são superiores as médias encontradas em todas as amostras de carvão gerado (amostras 1 a 7) analisadas.

Diante disso, em relação à umidade do carvão gerado, o processo foi satisfatório. Quanto menor a umidade, melhor a queima e a disponibilização de energia pelo carvão,

portanto teores de umidade abaixo de 3% demonstram a possibilidade de geração de um produto sólido com valor comercial.

#### 4.6.2.2. Determinação do teor de voláteis, cinzas e carbono fixo

Para avaliar os resultados da análise química imediata, foi determinado o gráfico de colunas empilhadas da Figura 4.42. O gráfico apresenta o resultado das médias dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo de cada uma das bateladas realizadas e da madeira utilizada no processo.

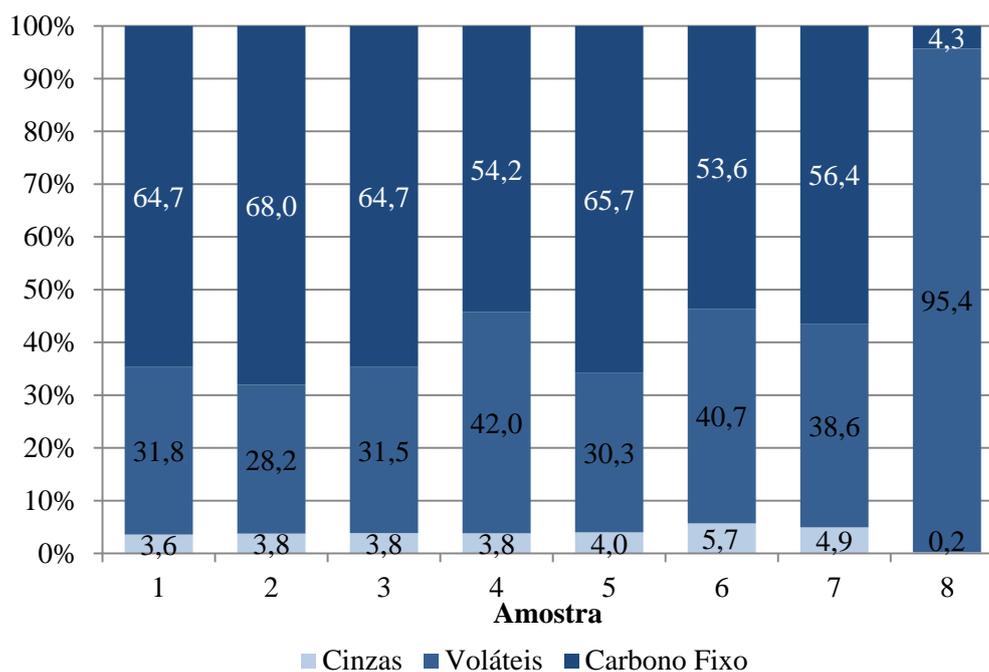


Figura 4.42. Resultado da análise química imediata do carvão vegetal gerado (amostras 1 a 7) e da amostra de lenha (amostra 8). Fonte: autoria própria.

A biomassa é um material muito heterogêneo podendo ser composta por materiais orgânicos e inorgânicos, em diferentes quantidades. As cinzas são materiais inorgânicos residuais da carbonização da biomassa (NAKASHIMA, 2017). Os materiais com alta composição de cinzas desfavorecem a geração dos gases orgânicos combustíveis e comprometem energeticamente o processo.

Oliveira *et al.* (2015) obtiveram teores médios de cinzas entre 2,96 e 18,11% em amostras de carvão comercializadas em quatro municípios do Paraná. Rosa, *et al.* (2012) determinaram teores de cinza na faixa de 0,63 a 4,93% em amostras de carvão vegetal comercializadas no Espírito Santo.

Os resultados apontam que o processo resultou em um carvão com teor médio de cinzas entre 3,6 e 5,7%, próximo às faixas obtidas para as amostras de carvão comercial, indicando o potencial de utilização e comercialização do carvão gerado no sistema tecnológico proposto.

Em relação ao teor de material volátil, as amostras de carvão apresentaram teores entre 28,2 e 42,0%. Nas amostras de carvão avaliadas por Oliveira *et al.* (2015) o teor médio de material volátil ficou na faixa de 14,53 e 40,70%. Trugilho, *et al.* (2005) obtiveram valores entre 29,19 e 31,77% de material volátil em amostras de eucalipto carbonizadas com temperatura máxima de 450°C. Campos (2008) obteve teores médios de voláteis entre 24,47 e 36,21% para carbonização com temperatura máxima de 400°C.

Em geral, o teor de voláteis obtido ficou próximo aos relatados na bibliografia consultada. No caso do equipamento proposto, o objetivo seria minimizar o teor de voláteis do carvão produzido, já que teores elevados de material volátil na amostra indicaram que o potencial de geração de gases combustíveis não foi completamente aproveitado. Neste sentido, seria necessário avaliar adequações no processo de forma a maximizar a liberação dos compostos voláteis durante a carbonização.

Segundo Santos (2012), os teores de material volátil sofrem reduções com o aumento da temperatura e do tempo de carbonização. Sabendo que durante o processo realizado nos experimentos foi encerrada a alimentação da chama de combustão ao verificar que não havia mais a manutenção da chama nos orifícios, provavelmente, apesar de não possibilitar mais a ignição das chamas no orifício, haveria liberação de compostos voláteis se houvesse uma manutenção da chama de combustão, diminuindo os teores de material volátil nas amostras de carvão.

Como os valores determinados não tiveram diferença pronunciada em relação aos consultados na literatura e citados anteriormente, não existe a necessidade da manutenção dessa chama, já que este processo aumentaria o consumo de lenha e ainda assim esse material volátil não estaria em concentração suficiente para manter chama nos orifícios.

O teor de carbono fixo é um dos principais fatores relacionados com a qualidade do carvão vegetal. Quanto maior o teor de carbono fixo, maior a eficiência energética do carvão. Durante a pirólise os componentes da biomassa vão sendo convertidos em carbono fixo, sendo este o fator responsável pela energia estocada no carvão (CARNEIRO, *et al.*, 2014).

Oliveira *et al.* (2015) obteve teores de carbono fixo entre 53,94 e 81,06% para carvão comercializado no Paraná. Segundo Rosa *et al.* (2012), amostras de carvão comercializado no Espírito Santo resultaram em teores de carbono fixo na faixa de 69,45 e 84,21%. Trugilho *et al.* (2005) determinou teores de carbono fixo de 67,97 a 70,70% com temperatura máximas de 450°C.

Os teores de carbono fixo obtidos experimentalmente para as amostras de carvão ficaram na faixa entre 53,6 e 68,0%. Os teores maiores que a média (aproximadamente 61%) foram registrados para as amostras das bateladas 1, 2, 3 e 5. Nestas bateladas trabalhou-se com granulometrias menores que 20 mm (1 e 3) e que 40 mm (2 e 5). As bateladas utilizando granulometria menor que 60 mm e a batelada 7 utilizando lenha sem fragmentação resultaram em carvões com teor de carbono fixo menor que 56,4%.

Pelo teor de carbono fixo pode-se verificar que utilizando granulometrias menores, têm-se condições de obter um carvão melhor qualidade, em relação ao teor de carbono fixo. Todos os valores encontrados estavam nas faixas citadas em estudos anteriores, mais uma vez avaliando satisfatoriamente a qualidade do carvão vegetal gerado no processo proposto.

#### **4.7. Sistematização dos resultados**

Pela caracterização da fonte geradora verificou-se que os empreendimentos que apresentam potencial de emissão de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis são: extração de petróleo e gás natural, fabricação de derivados de petróleo, comércio de combustíveis, fabricação de tintas, vernizes e produtos afins, metalúrgicas, fabricação de tanques e reservatórios metálicos, forjaria e tratamento de metais, fabricação de máquinas e equipamentos e chapeação e pintura de veículos.

Dentre os empreendimentos potencialmente emissores de poluentes contendo COV, destacam-se os empreendimentos de pequeno porte que utilizam processos de revestimento e pintura com solventes orgânicos e não têm acesso a tecnologias de tratamento consolidadas no mercado e na indústria.

No âmbito do município de Toledo-PR, foram identificadas 320 empresas com atividades potencialmente emissoras, destas 110 foram mapeadas e identificou-se que estas empresas estão localizadas em todo território do município, incluindo bairros residenciais, o que aumenta a necessidade de conscientização em relação às emissões atmosféricas estudadas.

A caracterização dos poluentes realizada por meio de estimativas das emissões de compostos orgânicos voláteis resultou em potenciais de emissões anuais de 209824 toneladas para o cenário nacional, 9141 toneladas a nível estadual e 104 toneladas a nível municipal. Como foi detectado que nenhuma das empresas visitadas no município possuía qualquer tipo de tratamento destes compostos, os poluentes estimados seriam lançados em sua totalidade na atmosfera.

Por meio do balanço de massa indicado pela resolução da SEMA (2014) foi determinada uma emissão de 1,09 kg/h de carbono orgânico para uma empresa metalúrgica de pequeno porte. Apesar de uma emissão consideravelmente baixa, quando somadas as emissões de todos os empreendimentos de pequeno porte, detecta-se um cenário ambientalmente desfavorável.

Visando atender a demanda destes empreendimentos foram avaliados os métodos, processos e tecnologias convencionais de tratamentos de poluentes gasosos contendo COV. A prospecção destas tecnologias envolveu a consulta as bases de dados do INPI e Espacenet. A consulta a base nacional resultou em 357 documento dos quais oito foram apresentados avaliando número do documento, data do depósito, título, características e desvantagens destes processos. Pela consulta à base internacional, 94 documentos foram resultados. Destes, cinco foram apresentados pelo número do documento, data do depósito, título, características e desvantagens.

Por meio da prospecção, verificaram-se as limitações e gargalos tecnológicos relacionados ao tratamento de compostos orgânicos voláteis. Visando atender a demanda levantada e viabilizar o tratamento em pequenas empresas, foi realizada a proposição e o projeto da tecnologia alternativa.

A proposta da tecnologia envolveu a utilização de um processo de oxidação térmica para tratamento dos poluentes gasosos. O modelo utilizou um tanque interno onde foi inserido material lenhoso para, por meio de um processo de pirólise/carbonização fornecer uma corrente gasosa combustível, rica em hidrocarbonetos, que ao ser misturada com o fluxo de poluentes contendo COV, ofereceria as condições necessárias para a oxidação destes compostos.

Além de proporcionar a diminuição da concentração de COV emitidos, o sistema permitiria a geração de um produto sólido com valor comercial, na forma de carvão vegetal.

O sistema proposto foi projetado com base na carga estimada de poluentes gasosos que um sistema de exaustão ofereceria para o equipamento. Após o dimensionamento foram determinados os desenhos técnicos e estes foram utilizados para construção do modelo experimental. A construção foi realizada juntamente com uma empresa parceira e o equipamento finalizado foi levado para as imediações da UNIOESTE – *campus* de Toledo.

A operacionalização envolveu a avaliação dos parâmetros operacionais para bateladas utilizando 2 kg de madeira (nas granulometrias de 20, 40 e 60 mm), 5 kg de madeira (nas granulometrias de 40 e 60 mm) e 10 kg de lenha sem fragmentação. Foi registrada a temperatura em um ponto da tampa do tanque interno durante todo experimento e da chama, quando possível. Além disso, foram avaliados o tempo de início e o tempo de duração da chama durante a operação.

Em relação à temperatura máxima, o processo atingiu temperaturas de mais de 450 °C. Nestas temperaturas, quase todos os compostos orgânicos citados na literatura são oxidados de maneira eficaz, garantindo que o processo proposto tem potencial de tratamento dos poluentes contendo compostos orgânicos voláteis.

Ainda em relação à temperatura máxima registrada em cada uma das bateladas, verificou-se que quanto maior a massa de madeira utilizada no tanque interno, maior a temperatura máxima atingida pelo sistema. Além disso, o aumento de massa também gerou um maior tempo de autonomia do sistema. Ou seja, maiores cargas de lenha no tanque interno geraram maior temperatura e maiores tempos de manutenção da chama. Este fato provavelmente está relacionado com a maior concentração de gases liberados pela massa de madeira, aumentando o poder calorífico da mistura, disponibilizando maior temperatura para a operação.

Não foi verificada relação entre a granulometria e a temperatura máxima atingida pelo sistema. A granulometria influenciou o tempo de residência de modo que quanto maior a granulometria utilizada, maior foi o tempo de residência obtido. Isto indica que a utilização de lenha sem fragmentação pode favorecer a operação da tecnologia.

Por outro lado, o aumento da granulometria afetou negativamente o teor de carbono fixo das amostras de carvão analisadas. Como o caminho que as substâncias voláteis precisam percorrer no interior do carvão para serem emitidos é aumentado conforme o aumento da granulometria, para que o material volátil seja extraído do carvão é necessário

um tempo maior de exposição à fonte de calor. Deste modo, apesar da chama nos orifícios cessar, ainda apresentam compostos voláteis no interior do carvão, que só seriam emitidos se fosse mantido o aquecimento do sistema. Apesar das bateladas com maior granulometria apresentarem teor de carbono fixo menor que as de granulometria inferior, os resultados ainda se encontraram dentro de faixas de teor de carbono fixo citadas na literatura para amostras de carvão vegetal comercial analisados.

Os demais resultados da análise química do carvão também estavam dentro das faixas relatadas por diversos autores citados. O teor de umidade ficou abaixo da média indicada em diversos estudos, o que favorece a sua utilização, já que a umidade causa desperdício energético na queima do carvão. De modo geral o material sólido gerado tem potencial de aplicação e apresenta características similares ao carvão vegetal comercial.

Em geral, a tecnologia pode ser avaliada como potencialmente aplicável no tratamento de compostos orgânicos voláteis utilizando a geração de combustível auxiliar por meio da pirólise de madeira. O sistema atingiu temperaturas que garantem a desintegração dos compostos tipicamente encontrados nos efluentes dos processos citados. Os processos onde a tecnologia pode ser aplicada não são contínuos, sendo que a pintura ou o tratamento de superfícies em pequenas empresas ocorre, geralmente, apenas durante algumas horas durante a semana. Deste modo, o equipamento poderia ser operado em batelada, sem interferir nas demais atividades, apenas durante este período.

Outro ponto interessante está relacionado com a concentração de compostos orgânicos no fluxo de poluentes. Quanto maior a concentração de COV nos poluentes de entrada, maior será a temperatura atingida pelo sistema, já que estes compostos têm características combustíveis, de modo que a tecnologia pode operar tanto em concentrações mais baixas, como em concentrações mais altas, garantindo a oxidação destes compostos.

Por fim, foi realizada a avaliação dos requisitos de proteção da tecnologia (novidade, atividade inventiva, aplicação industrial e suficiência descritiva). Pela busca de anterioridade não foi constatada técnica semelhante à tecnologia proposta. A tecnologia desenvolvida atende aos requisitos de proteção e está na etapa de desenvolvimento da documentação do pedido de proteção junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI.

## CONCLUSÃO

Do ponto de vista geral conclui-se que existe, no Brasil, um grande potencial de emissões de poluentes gasosos contendo compostos orgânicos voláteis. Especificamente, foi estimado um total de quase 200 mil empresas a nível nacional, das quais 320 estão localizadas no município de Toledo-PR. O total estimado de emissões de poluentes corresponde a quase 210 mil toneladas de COV emitidos anualmente e, desse total, aproximadamente 104 toneladas por ano são gerados no município de Toledo-PR.

Por meio da pesquisa pode-se constatar a carência de soluções tecnológicas para o atendimento das demandas de tratamento de emissões atmosféricas contendo COV em pequenos empreendimentos (chapeação e pintura de veículos, fabricação e máquinas e equipamentos, tratamento de metais, metalúrgicas e fabricação de tanques metálicos). Dessa forma, a tecnologia proposta, pelas suas características diferenciadas, no qual prevalece o processo híbrido de oxidação térmica, consegue, de maneira satisfatória, o tratamento dos efluentes gasosos das fontes geradoras em estudo.

Do ponto de vista energético, a solução tecnológica resultante do trabalho, pela pirólise, consegue aproveitar o hidrocarboneto gasoso liberado pelo material lenhoso e, ao mesmo tempo, o equipamento se constitui numa fonte geradora de combustível sólido (carvão vegetal com características similares do comercial) como subproduto.

Por fim, a tecnologia proposta atende aos requisitos de proteção intelectual e encontra-se na etapa de patenteamento junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como a tecnologia envolve diversos processos atuando simultaneamente, a avaliação da composição gasosa tornou-se complexa. Dentro deste cenário, como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se a realização de ensaios avaliando quantitativamente as substâncias formadas na combustão, na pirólise/carbonização e, por fim, na corrente de saída do equipamento utilizando um fluxo de entrada contendo um composto orgânico volátil. Estes dados proporcionariam a determinação da eficiência global do sistema, garantindo a oxidação das substâncias orgânicas potencialmente poluidoras. Por fim, realizar a operacionalização do equipamento em uma câmara de pintura propriamente dita, verificando, na condição real, a eficiência do processo proposto.

Outra abordagem a ser avaliada é a utilização de diferentes biomassas como matéria-prima para o processo de pirólise e seus efeitos sobre os parâmetros de processo. O aproveitamento de biomassas ainda sem uma destinação aproveitável seria interessante tanto do ponto de vista ambiental como do ponto de vista econômico. Estes aspectos favoreceriam, ainda mais, as possibilidades de utilização da tecnologia em processos de pequeno porte.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIT – Associação Comercial e Empresarial de Toledo. Associados. Disponível em: <<https://acit.org.br/associados>>. Acesso em: 02 mar. 2018.

ABRAMS, K. J., *et al.* Sistema e processo de tratamento de gás de exaustão para a redução de monóxido de carbono e de outras emissões de composto volátil provenientes de um processo industrial. Int. Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/86. PI 9608401-4 A. 17 mai. 1996, 05 jan. 1999. Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI.

ADISSI, P. J. *et al.* Gestão ambiental de unidades produtivas. Rio de Janeiro: Elsevier Editora LTDA, 2013. 480p.

AHN, H. G. *et al.* Adsorption-desorption and catalytic oxidation hybrid system for removing volatile organic compounds. Int. Cl: B01D53/02. KR20080103826. 28 nov. 2008.

AIRVISUAL EARTH. Disponível em: <<https://www.airvisual.com/earth>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

ÁLVARES Jr., O. M. *et al.* Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas. Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 2002. 373p.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Abastecimento em números - Boletim Gerencial. Ano 12, n. 55, 2017.

ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM E871/82, Standard test method for moisture content Analysis of particulate wood fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013a.

ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM E872/82, Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels, ASTM International, Phyladelphia, 2013b.

ASTM – American Society for Testing and Materials ASTM D1102/84, Standard Test Method for Ash in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013c

BAIRD, C. Environmental Chemistry. 2<sup>a</sup> ed., New York: W.H. Freeman and Company, 1998.

BLASIN-AUBÉ, V. *et al.* General study of catalytic oxidation of various VOCs over La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> perovskite catalyst—influence of mixture. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, n. 2, p. 175–186, 2003.

BRAND, M. A. *et al.* Determinação das propriedades energéticas de resíduos de madeira em diferentes períodos de armazenamento. Relatório de pesquisa, Lages: UNIPLAC, dez. 2005.

BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. Comportamentos de madeiras nativas do Maranhão frente ao processo de destilação seca. *Brasil Floretal*, Brasília, p. 47-56, mar, 1981.

BRØDRESKIFT, K. Método e sistema para tratar vapores de carga de tanques de produtos de óleo bruto e de petróleo para produzir eletricidade. *Int. Cl.: F23G 7/06*. BR 1120130302844 A2. 31 mai. 2012, 29 nov. 2016.

CAMPOS, A.C.M. Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CAPULLI, D.; NOVELLO, V. Condensação bifásica de vapores orgânicos emitidos por operações de transferência em tanques de estocagem de combustíveis e solventes orgânicos. In: *Rio Pipeline Conference & Exposition, 2007, Rio de Janeiro (RJ), Anais...* Rio de Janeiro: IBP, 2007.

CARDOSO, M. T. *et al.* Construção de um sistema de queima de gases da carbonização para redução da emissão de poluentes. *Cerne*, Lavras, v. 16, Suplemento, p. 115-124, jul.2010.

CARNEIRO A.C.O., *et al.* Potencial energético da madeira de *Eucalyptus* sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos. *Revista Árvore* 2014; v.38, n.2, p. 375-381, 2014.

CARVALHO Jr., J. A.; MCQUAY, M. Q. *Princípios de combustão aplicada*. Florianópolis, 2007. 176p.

CHALABI, R. A.; PERRY, O. H. Melhoria em oxidadores térmicos, usando luz solar concentrada. *Int. Cl.: F23G 7/06; B01D 53/00*. BR 1120120187740 A2. 24 jan. 2011, 12 abr. 2016. Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI.

CHENG, A. T. Y. Processo para a recuperação de compostos orgânicos voláteis a partir de uma corrente gasosa de exaustão. Int. CI<sup>5</sup>:B01D 5/00. PI 9602925-0 A. 28 jun. 1996, 28 abr. 1998. Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI.

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

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Plano de redução de emissão de fontes estacionárias - Guia de melhor tecnologia prática disponível (MTPD). Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/ar/plano-de-reducao-de-emissao-de-fontes-estacionarias-prefe/>>. Acesso em: 15 ago. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Poluentes. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes/>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

CONNOR, M.A. & SALAZAR, C.M. The pyrolysis of wood at low heating rates. Proceedings of Symposium on Forest Products Research International - Achievement and the Future, Pretoria, 1985.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n°. 3 de 28 de junho de 1990. D.O.U. de 22 de agosto de 1990, Seção I, p. 15.937-15.939.

CRUMP, D. R. Volatile Organic Compounds in Indoor Air. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environ. Science & Technol., Royal Society of Chemistry, UK. v. 4., p. 109-124, 1995.

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

DEPARTAMENTO DE TRÂNSITO DO PARANÁ – DETRAN. Frota de veículos cadastrados por municípios e tipo, Paraná - Posição em Junho – 2018. Disponível em: <[http://www.detran.pr.gov.br/arquivos/File/planejamento/2018/FROTAJUNHO\\_2018.pdf](http://www.detran.pr.gov.br/arquivos/File/planejamento/2018/FROTAJUNHO_2018.pdf)> Acesso em: 15 ago. 2018.

DERWENT, R. G.. Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology. Cambridge, Uk: The Royal Society Of Chemistry, 1995. Cap. 1. p. 1-15.

ECONODATA. Plataforma de prospecção de empresas. Disponível em: <<https://econodata.com.br/plataforma-de-prospeccao-de-empresas/>>. Acesso em: 25 de fev. de 2017.

EISENMANN, L. Environmental Technology, Guide Line for Exhaust Air Purification, Waste Water Treatment, Waste Utilization, 1999, 104p.

ELK, A. G. P. Van. Mudanças climáticas, lixo, energia. São Paulo, 2010. Disponível em: <[http://www.ecosdasardenha.com.br/palestras/palestrantes/05\\_Ana\\_Ghislane\\_Van\\_Elk.pdf](http://www.ecosdasardenha.com.br/palestras/palestrantes/05_Ana_Ghislane_Van_Elk.pdf)>. Acesso em: 31 jun. 2010.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). National Air Quality and Emissions Trends Report, 1999. EPA 454/R-01-004. Research Triangle Park, North Carolina, 2001. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P10006ZB.PDF?Dockey=P10006ZB.PDF>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

EPO - EUROPEAN PATENT OFFICE. Espacenet – Patent Database. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

ESSLE, M. Brasil 2018- Perspectivas e Desafios. Congresso internacional de tintas- ABRAFATI. Out. 2017.

ESTADO DE SÃO PAULO. Resolução nº 10 de 11 de julho de 2003 da Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Diário Oficial do Estado de São Paulo, São Paulo, SP, jul. 2003. Disponível em: <[http://www.codeagro.sp.gov.br/arquivos/selo/saa\\_1031a0ff69a85454e1cde89c327ac490f5.pdf](http://www.codeagro.sp.gov.br/arquivos/selo/saa_1031a0ff69a85454e1cde89c327ac490f5.pdf)>. Acesso em: 15 jan. 2019.

FERREIRA, N. L. Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para a produção de bio-óleo. 2014. Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

FU, P. *et al.* Mechanism study of rice straw pyrolysis by fourier transform infrared technique. Chinese Journal of Chemical Engineering, Amsterdam, v. 3, n. 17, p. 522-529, Dec. 2009

GONZÁLEZ, J. F. *et al.* Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Amsterdam, v. 67, n. 1, p. 165-190, Feb. 2003.

GUERIRA, F. Pyrolyse lente de la biomasse: comportement compare des tourteux d'olives, de la bagasse de canne a sucre et de la sciure de bois (Pin maritime). Thèse de D.E.S. 3<sup>ème</sup> Cycle - Sciences Chimie - Université Mohamed V, Maroc, 112 p. 1988.

GUIA FÁCIL. Disponível em: <<https://www.guiafacil.com/titulo/empresas/toledo/parana>> Acesso em: 02 mar. 2018.

GUIA LOCALIZAR. Disponível em: <<https://www.guialocalizar.com.br/busca/>>. Acesso em: 02 mar. 2018.

GUIA MAIS. Disponível em: <<https://www.guiamais.com.br/toledo-pr>>. Acesso em: 02 mar. 2018.

HAO, Z. L. Process for eliminating volatile organic pollutant by catalytic oxidation. Int. Cl: B01D53/72. CN1919455 (A). 28 fev. 2007.

HIMMELBLAU, D. M.; RIGGS, J. B. Engenharia química – Princípios e cálculos. Trad. da 7<sup>a</sup> ed. LTC – Rio de Janeiro, 2006.

HOFFMAN, B. S. O ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO<sub>2</sub>: Uma Solução para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> em Termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo. 2010. Dissertação (mestrado em Planejamento Energético) PPGPE, UFRJ, Rio de Janeiro: 2010.

HUNTER, P.; OYAMA, S. T. Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies, New York: J. Wiley & Sons, Inc., 2000.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Comissão Nacional de Classificação – Estrutura. Disponível em: <<https://cnae.ibge.gov.br/?view=estrutura>>. Acesso em: 15 de fev. de 2018.

INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Pesquisa em propriedade Industrial. Disponível em: <<http://gru.inpi.gov.br/pePI/jsp/patentes/PatenteSearchBasico.jsp>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

INZUNZA, C. P. C. Sistema de biofiltragem. Int. Cl.<sup>7</sup>: B01D 53/84. PI 0405938-7 A. 22 dez. 2004, 05 set, 2006. Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI.

JACOBSON, M. Z. Air pollution and global warming: history, Science and solutions. 2<sup>a</sup> ed. New York: Cambridge University Press, 2012, 375p.

- JENNINGS, M. S. *et al.*. Catalytic incineration for control of volatile organic compound emissions. New Jersey, Usa: Noyes Publications, 1985.
- JUNG, S. C. Apparatus for removing volatile organic compounds by oxidation catalyst using electric current. Int. Cl: B01J23/75. KR20040074872. 26 ago. 2004.
- JUNIOR, M. A. R. et al. Processo de tratamento de gases através do uso de biofiltro no circuito do processo. Int. Cl.: B01D 53/85. PI 0604430-1 A. 03 out. 2006, 02 mai. 2007. Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI.
- JUNQUEIRA, T.L. *et al.* Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em Campinas. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005, Foz do Iguaçu. Anais... VI Congresso Brasileiro de Engenharia química em iniciação científica. 2005. p. 1-6.
- KHAN, F.I., GHOSHAL, A.K.. Removal of volatile organic compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries, v.13, 2000, p.527-545.
- KOSUSKO, M.; NUNEZ, C. M. Destruction of Volatile Organic Compounds Using Catalytic Oxidation, Journal of the Air & Waste Management Association, 1990, p. 254-259.
- LARINI, L. Toxicologia. 3ª ed., São Paulo: Editora Manole Ltda., 1997. 302p.
- LEMASTER, G. K. *et al.* Male reproductive effects of solvents and fuel exposure during aircraft maintenance. Reproductive Toxicology, V. 13, No. 3, p. 155–166, 1999.
- LIEBSCHER, H. Economic solutions for compliance to the new European VOC directive. Progress in Organic Coatings, v.40, p.75-83, 2000.
- MACINTYRE, A. J. Ventilação industrial e controle da poluição. 2ª ed, São Paulo: LTC, 1990. 403p.
- MANAHAN, S. E. Environmental Chemistry, 6th ed., Lewis Publishers, USA. 1994.
- MARTIN, H.A., *et al.*; Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, Dordrecht. 1998. 493p.
- MARTINS, D. O. Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos. 2004. 181p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Ambiental, UFBA, Salvador.

MATACOTTA, F. C. *et al.* Catalysts for the full oxidation of volatile organic compounds. Int. Cl: B01D53/72. CA2245827 (A1). 14 ago. 1997.

MENDONÇA, F.; DANNI-OLIVEIRA, I. M. Climatologia: noções básicas e climas do Brasil. São Paulo: Oficina de Textos, 2007. 206p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Padrões de qualidade do ar. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/padroes-de-qualidade-do-ar>>. Acesso em 12 fev. 2018.

MISSIO, A. L. *et al.* Thermal analysis of charcoal from fast-growing eucalypt wood: influence of raw material moisture content. Journal of Wood Chemistry and Technology, London, v. 34, n. 3, 2014, p. 191–201.

NAGAMATO, R. J. *et al.* Tratamento de compostos orgânicos voláteis pela técnica de incineração catalítica. Pindorama – revista multidisciplinar científica da IFBA, n.01, ano I, 2010, p.1-21.

NAKASHIMA, G. T. *et al.* Materiais lignocelulósicos: caracterização e produção de briquetes. Revista virtual de química, v. 9, n. 1, p. 150-162, 2017.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. Caracterização Energética da Biomassa Vegetal. BARRETO, E. J. F. (Coord). Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. p. 52-63.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. Pintura industrial na proteção anticorrosiva. Rio de Janeiro : Interciência, 4ª Ed., 2012.

OLIVEIRA, A. F. *et al.* Análise da qualidade do carvão para consumo diário de quatro municípios do estado do Paraná. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 4, p. 102-111, 2015.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL G.K. A correlation for calculatingHHV from proximate analysis of solid fuels. Fuel. v. 84, p. 487-494, 2005.

PARK, H. *et al.* Releases and transfer from petroleum and chemical manufacturing industries in Korea. Atmospheric Environment. South Korea, v. 36, p. 4851 - 486, 2002.

PASSANT, N.. Source Inventories and Control Strategies for VOCs. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Cambridge, Uk: The Royal Society Of Chemistry, 1995. Cap. 4. p. 51-64.

PEDROZA, M. M. Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. 2011. 114f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. Sustentabilidade 2017. Disponível em: <[www.investidorpetrobras.com.br/pt/relatorios-anuais/relato-integrado/sustentabilidade](http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/relatorios-anuais/relato-integrado/sustentabilidade)>. Acesso em: 06 jun.2018.

POPESCU, M.; *et al.* Analyse et Traitement Physicochimiques des Rejets Atmosphériques Industriels. Emissions, Fumées, Odeurs e Poussières. Paris: Tec & Doc Lavoisier, 1998. 854p.

REIS, Ricardo de Freitas. A importância da tinta líquida industrial. Monografia (Pós-Graduação em Engenharia de Produção), Universidade Candido Mendes, Rio de Janeiro, 2012.

RIBEIRO, B. M. B. Desenvolvimento de incinerador catalítico para redução de emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera. 2017. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2017.

RIBEIRO, P. G.; VALE, A. T. Qualidade do carvão vegetal de resíduos de serraria para o uso doméstico. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Florianópolis, 2006. Anais. Belém: Universidade Federal do Paraná.

ROSA, R.A. et al. Qualidade do carvão vegetal para consumo doméstico. Journal of biotechnology and biodiversity, vol. 3, n.2, p 41-48, 2012.

RUPPENTHAL, J. E. Gestão ambiental. Santa Maria. Universidade Federal de Santa Maria: Colégio Técnico Industrial de Santa Maria; Rede e-Tec Brasil, 2014. 128p.

SALASAR, C. J. Estudo sobre a emissão de compostos orgânicos voláteis em tintas imobiliárias a base de solvente e água. 2006. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SALERNO, G.G.; *et al.* Three-years of SO<sub>2</sub> flux measurements of Mt. Etna using an automated UV scanner array: Comparison with conventional traverses and uncertainties in flux retrieval. Journal of Volcanology and Geothermal Research, vol. 183, v. 1-2, p. 76-83, 2009.

SANTOS, J. R. S. Estudo da biomassa torrada de resíduos florestais de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos. 2012. Dissertação (Mestrado em ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

SCHIRMER, W. N. Tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) em refinarias de petróleo – principais tecnologias. In: SEMANA DE ESTUDOS EM ENGENHARIA AMBIENTAL, Campus Irati, Unicentro, 2008. p. 1- 15.

SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DO GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ (SEMA). Resolução SEMA n°016/2014. Disponível em: <<http://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/listarAtosAno.do?action=exibir&codAto=117128&codTipoAto=&tipoVisualizacao=original>> Acesso em: 8 fev 2018.

SILVA, M. M. Torrefação de biomassa residual proveniente da extração de óleo essencial de candeia. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em bioenergia) – Programa de pós-graduação em Bioenergia - Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, 2015.

SILVA, M. R. *et al.* Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de tintas. *Eclética Química*, v.29, n.2, 2004, p. 19-25.

SILVA, V. P.; ROCHA, F. W. Comparação entre as técnicas dos compostos orgânicos voláteis. In: VII ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR, 2011, Maringá (PR), Anais... Maringá: CESUMAR, 2011.

SOARES, F. M. *et al.* Estudo preliminar da concentração de COV selecionados na atmosfera próxima a postos de abastecimento de combustíveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2003. Rio de Janeiro (RJ), Anais... Rio de Janeiro: 2003.

SOLTES, E. J.; ELDER, T. J. Pyrolysis. In: *Organic chemicals from biomass*. Edit. by GOLDSTEIN, I.S., CRC Press Inc., Boca Raton, 1981.

SOUZA, N.D. *et al.* Estudo de caso de uma planta de carbonização: avaliação de características e qualidade do carvão vegetal visando uso siderúrgico. *Revista Floram – Floresta e Ambiente*, v.23, n.2, 2016, p. 270-277.

SQUAIELLA, L. L. F. Efeitos do sistema de recirculação dos gases de escape no controle de emissões de NO<sub>x</sub> em motores a diesel. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2010.

SUPRA TINTAS. Entendendo melhor o que são tintas de baixo VOC. Disponível em: <[http://www.supratintas.com.br/produtos/supraeco\\_voc.php](http://www.supratintas.com.br/produtos/supraeco_voc.php)>. Acesso em: 22 abr. 2018.

SZWARC, A. *et al.* Redução da emissão evaporativa do veículo em movimento e no reabastecimento de combustível. XXII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva. São Paulo: Blucher Engineering Proceedings. 2014. p. 835-849.

TACCINI M. M. Estudo de metodologias da convenção - Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal. Dissertação (mestrado em Ciências Florestais) - Departamento de Ciências Florestais, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo; 2010.

TOLEDO – Prefeitura Municipal de Toledo. Conheça Toledo – Mapas de Toledo. Disponível em: <<http://www.toledo.pr.gov.br/portal/cidade-conheca-toledo/mapas-de-toledo>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

TRUGILHO, P. F. *et al.* Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial da amostragem em clones de Eucalyptus. Cerne, Lavras, v. 11, n. 2, p. 178-186, 2005.

TSAI, S-Y. *et al.*; Neurobehavioral effects of occupational exposure to low level organic solvents among Taiwanese workers in paint factories. Environmental Researchs, v. 73, p. 146-155, 1997.

UEDA, A. C.; TOMAZ, E. Inventário de emissão de fontes veiculares da região metropolitana de Campinas, São Paulo. Química Nova, v. 34, n. 9, p.1496-1500, 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Climate change indicators: atmospheric concentrations of greenhouse gases. 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-atmospheric-concentrations-greenhouse-gases>>. Acesso em: 18 fev. 2018.

VALE, A. T.; DIAS, I. S.; SANTANA, M. A. E. Relações entre propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies de cerrado. Ciência Florestal, Santa Maria, v.20, n.1, p. 137-145, 2010.

VIEIRA, G. E. G. *et al.* Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, 2014.

WANG, H. *et al.* Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries. Chinese Science Bulletin, v. 58, n. 7, p.724-730, 2013.

WENZL, H.F.J. The Chemical Technology of Wood. N. York, Academic Press, 692 p., 1970.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Ambient (outdoor) air quality and health. 2014. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>. Acesso em: 03 nov. 2018.

WIPO - World Intellectual Property Organization. Guia para bases de dados tecnológicas. WIPO Publication, n° L434/11S, 2011. Disponível em: <[http://www.wipo.int/edocs/pubdocs/es/patents/434/wipo\\_pub\\_1434\\_11.pdf](http://www.wipo.int/edocs/pubdocs/es/patents/434/wipo_pub_1434_11.pdf)> Acesso em 12 jun. 2017.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignina pyrolysis. Fuel, London, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, Jan. 2007.

YANG, K.; REEDY, J. D. Decomposition of halogenated organic compounds. Int. Cl.<sup>2</sup>: B01D 53/34. United States Patent US 4059676. 22 nov. 1977.

SZWARC, A. *et al.* Redução da emissão evaporativa do veículo em movimento e no reabastecimento de combustível. XXII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva. São Paulo: Blucher Engineering Proceedings. 2014. p. 835-849.