



A XVII-a Conferință internațională – multidisciplinară  
„Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”  
SEBEȘ, 2017

## **IMPACTUL COMPUȘILOR ORGANICI VOLATILI ASUPRA MEDIULUI ȘI POSIBILITĂȚI DE REDUCERE PRIN CELE MAI BUNE TEHNICI DISPONIBILE**

Horățiu VERMEȘAN, Ancuța TIUC

### **VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IMPACT ON ENVIRONMENT AND THEIR REDUCTION THROUGH THE BEST AVAILABLE TECHNOLOGIES**

This paper presents an analysis of the sources of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere. VOCs impact on the environment and human health are reported.

In the second part of the paper some possibilities to reduce VOCs are shown, by employing the best available techniques (BATs).

Keywords: volatile organic compounds, best available technologies

Cuvinte cheie: compuși organici volatili, cele mai bune tehnologii disponibile

#### **1. Introducere**

Compușii organici produși de activitatea umană ocupă un rol important în ce privește calitatea mediului și mai ales a aerului. Încă de la mijlocul secolului douăzeci, s-a identificat importanța oxidării hidrocarburilor în prezența luminii soarelui și a oxizilor de hidrogen, ca surse fotochimice de ozon și alți oxidanți. Există de asemenea și surse naturale de compuși organici (ex. izopreni și terpeni emise de plante și arbori). Oxidarea acestor compuși organici duce la producerea de oxid de carbon și particule de aerosoli [1].

Compușii organici clorurați rezultați din activitatea omului ating stratosfera, unde sunt transformați de razele solare în specii de cloruri active care reduc stratul de ozon din stratosferă [1].

Compușii organici volatili (COV) sunt definiți drept acei compuși organici având o presiune a vaporilor de minimum 0,01 kPa la o temperatură de 20 °C sau având o volatilitate specifică în anumite condiții de utilizare [2]. Substanțele care conțin cu precădere COV sunt solvenții.

În Directiva 1999/13/EC, solvenții organici sunt definiți ca fiind orice COV folosiți separat sau în combinație cu alți agenți, fără a suferi modificări chimice, pentru a dizolva materii prime, produse sau deșeuri, sau utilizați ca agenți de curățare pentru a dizolva impurități, sau ca dizolvanți, ca medii de dispersie, ca regulatori de vâscozitate, regulatori de tensiune superficială, plastifianți sau conservanți [2].

COV se găsesc mai ales în atmosferă, la nivelul solului, în toate zonele urbane și industriale, sub formă de gaze, dar pot fi și lichide sau solide în condiții normale de temperatură și presiune. COV sunt compuși ai carbonului, exclusiv: monoxidul de carbon, dioxidul de carbon, acidul carbonic, carburile sau carbonații metalici și carbonatul de amoniu; și participă în reacțiile fotochimice din atmosferă [3].

## 2. Efectele COV asupra mediului și asupra sănătății

Principalele probleme ridicate de prezența COV în mediu sunt următoarele: subțierea stratului de ozon; formarea fotochimică a ozonului la nivelul solului; efecte carcinogene, toxice și alte probleme de sănătate; creșterea efectului global de seră; acumularea și persistența acestora în mediu [1].

În prezent nu se cunosc efectele asupra sănătății omului datorate COV care se găsesc în mod obișnuit în spațiile interioare. Se estimează totuși că există concentrații de poluanți organici de 2-5 ori mai mari în spațiile interioare (locuințe etc.) decât în exterior [3].

În tabelele 1-7, sunt sintetizate efectele asupra mediului și sănătății omului, precum și principalele surse ale următorilor COV: metan; formaldehidă; acetaldehidă; benzen; toluen; xileni și izopren [4].

Tabelul 1. Efectele metanului asupra mediului și sănătății omului

<b>Efecte asupra mediului:</b>
- Gaz de seră ce contribuie la încălzirea globală etc.
- Potențial exploziv crescut.
- Reactivitate fotochimică neglijabilă, nu contribuie semnificativ la formarea ozonului troposferic sau a smogului fotochimic.
<b>Efecte asupra sănătății omului:</b>

- Expunerea la metan și deci efectul asupra sănătății este scăzut.
- Iritant al pielii și mucoaselor.
- Expunerea excesivă la metan afectează sistemul nervos, ducând la sufocare.

**Surse:** *antropomorfe*: producția, distribuția și utilizarea de combustibili fosili (33 %); creșterea animalelor (27 %); deșeuri și terenuri de depozitare deșeuri (16 %); arderea biomasei (11 %); agricultura orezului (9 %); biocombustibili (4 %); *naturale*: mlaștini (78 %); termite (12 %); oceane (10 %) [5].

Tabelul 2. Efectele formaldehidei asupra mediului și sănătății omului

**Efecte asupra mediului:**

- Nu persistă în apă sau sol.
- Reacționează cu alți poluanți din aer, prin reacții fotochimice.
- Efecte toxice cronice asupra animalelor: scurtarea duratei de viață, probleme ale funcției de reproducere (scăderea fertilității).
- Cauzează cancer și alte afecțiuni cronice la rozătoarele de laborator.
- Clasificat ca poluant atmosferic periculos.

**Efecte asupra sănătății omului:**

- Important poluant al aerului în spațiile interioare.
- Iritant al pielii și ochilor (dermatite, conjunctivite).
- În caz de intoxicație: dureri abdominale, pneumonie, edem pulmonar, depresia sistemului nervos central, anxietate, convulsii, comă, greață, vărsături.
- La nivele de peste 1000 ppm este letal.
- Expunerea profesională poate cauza leucemie, ciroză hepatică.
- Posibil carcinogen (tumori cerebrale, nazale).

**Surse:** se găsește în următoarele produse: adezivi, agenți de etanșare, polimeri, substanțe de laborator, produse de acoperire. Se folosește la fabricarea de: produse din plastic, textile, piele sau blană, celuloză, papetărie și hârtie etc. Utilizări în gospodării: produse pentru spălat, pentru îngrijirea automobilelor, vopsele și adezivi, parfumuri pentru îmbropsătarea aerului etc.

Tabelul 3. Efectele acetaldehidei asupra mediului și sănătății omului

**Efecte asupra mediului:**

- Se evaporă rapid din apă sau de pe sol.
- Se degradează în aer în câteva ore, prin oxidare fotochimică.
- Reacționează cu radicali hidroxili, formând peroxizi instabili inflamabili.
- În concentrații mari poate afecta animalele în mod similar cu oamenii.

**Efecte asupra sănătății omului:**

- Iritant al pielii, ochilor, mucoaselor și tractului respirator (edem pulmonar).
- Provoacă dureri de cap, greață, vărsături.
- Narcotic, în doze mari poate cauza moartea (paralizia mușchilor respiratori).
- În doze mici, produce somnolență, delir, halucinații, pierderea cunoștinței.
- Posibil carcinogen pentru om.

**Surse:** producția de diverse substanțe chimice.

Tabelul 4. Efectele benzenului asupra mediului și sănătății omului

<p><b>Efecte asupra mediului:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Contaminant pe termen lung al apelor din pânza freatică.</li> <li>- Nu este contaminant semnificativ al apelor de suprafață (se evaporă rapid în atmosferă).</li> <li>- Absorbit în mare măsură în sol.</li> <li>- Clasificat ca poluant atmosferic periculos.</li> </ul>
<p><b>Efecte asupra sănătății omului:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Poate cauza iritarea căilor respiratorii superioare, dermatite, iritarea ochilor.</li> <li>- Aspirat în plămâni, poate cauza edem pulmonar și hemoragie.</li> <li>- Ca urmare a ingestiei sau inhalării excesive, deprimă sistemul nervos central (dureri de cap, amețeli, greață, convulsii, comă, posibil moarte).</li> <li>- Carcinogen.</li> </ul>
<p><b>Surse:</b> se folosește pentru producția de: substanțe chimice de laborator, regulatori de pH, produse de tratare a apei, alte substanțe chimice.</p>

Tabelul 5. Efectele toluenului asupra mediului și sănătății omului

<p><b>Efecte asupra mediului:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Contribuie la formarea ozonului și smogului fotochimic.</li> <li>- Fiind volatil, o mare parte din substanța eliberată în apă trece în atmosferă.</li> <li>- Are impact asupra vieții acvatice datorită absorbției în sedimente.</li> </ul>
<p><b>Efecte asupra sănătății omului:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vaporii sunt iritanți în special pentru ochi și mucoase.</li> <li>- Iritarea tractului respirator; deprimarea sistemului nervos central.</li> <li>- Afectează ficatul și rinichii.</li> <li>- Carcinogen.</li> </ul>
<p><b>Surse:</b> se folosește la fabricarea de: combustibili, lubrifianți și unsoari, produse antigel, biocide (dezinfectante, produse de combatere a dăunătorilor etc.), produse de tratare a suprafețelor nemetalice, cerneluri și cartușe de imprimante, produse de tratare a pieilor, produse de lustruit și ceruri, produse de tratare și vopsire a textilelor, adezivi și agenți de etanșare.</p>

Tabelul 6. Efectele xilenului asupra mediului și sănătății omului

<p><b>Efecte asupra mediului:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Eliberați în atmosferă, se degradează rapid, prin acțiunea razelor solare.</li> <li>- Emisiile contribuie la formarea smogului urban.</li> <li>- Toxicitate acută crescută asupra vieții acvatice.</li> </ul>
<p><b>Efecte asupra sănătății omului:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cele mai toxice hidrocarburi aromatice.</li> <li>- Iritații ale pielii, ochilor, mucoaselor, tractului respirator (tuse, răgușeală; edem pulmonar).</li> <li>- Afectează sistemul nervos central: agitație, timp de reacție întârziat, tremor, insomnie, pierderea cunoștinței. În concentrații mari afectează rinichii.</li> </ul>
<p><b>Surse:</b> se folosește pentru fabricarea de: lubrifianți și unsoari, adezivi și materiale de etanșare, produse de lustruit și ceruri, produse antigel și biocide (dezinfectante, produse de combatere a dăunătorilor).</p>

Tabelul 7. Efectele izoprenului asupra mediului și sănătății omului

<p><b>Efecte asupra mediului:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Formează cu ușurință peroxizi explozivi în aer.</li> <li>- Foarte dăunător organismelor acvatice.</li> </ul>
<p><b>Efecte asupra sănătății omului:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Iritații ale ochilor, pielii și tractului respirator.</li> <li>- Deprimă sistemul nervos central, ducând la depresie respiratorie. Expunerea prelungită afectează țesutul pulmonar. Posibil carcinogen.</li> </ul>
<p><b>Surse:</b> producția de diverse substanțe chimice.</p>

## 2.1 Surse de COV

Repartiția emisiilor de COV (total) la principalele sectoare de activitate emițătoare de COV este redată în figura 1:

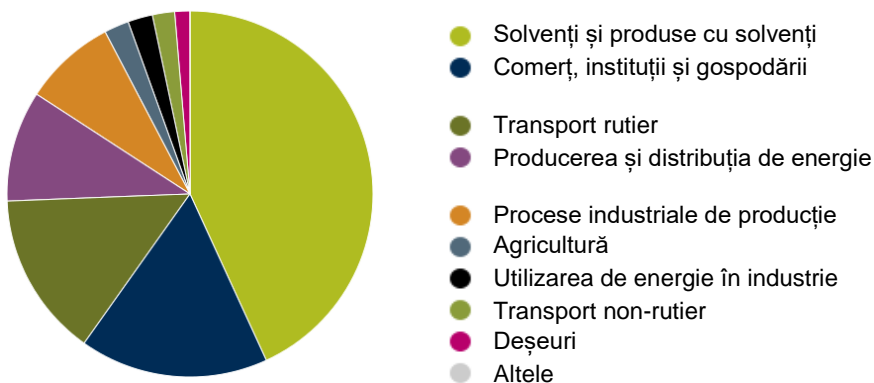


Fig.1 Emisiile de COV (exclusiv metan) pe sectoare de activitate, 2011 [6]

Sursele antropologice de COV sunt:

1) *staționare*: solvenți (curățirea suprafețelor, tipografie, laminarea lemnului, conversia cauciucului); lacuri și vopsele; arderea în centrale termice; industrie (petrolieră, alimentară, metalurgică, chimică, farmaceutică, pielărie și încălțăminte); tratarea deșeurilor; agricultură;

2) *mobile*: transport rutier.

Dintre sursele naturale, amintim: *vegetația* (arbori, plante) (hidrocarburi estimate la  $1,2 \times 10^{15}$  g C/an pe glob, din care cele mai importante sunt izoprenii și terpenele); *rumegătoarele* etc. [3].

COV cu risc crescut, proveniți din lacuri și vopsele sunt: rășinile epoxidice; aldehida formică; metacrilatul de metil; acilatul și metacrilatul; aminele aromatice; xilenii; aminele alifatice [2].

### **3. Măsuri de reducere a emisiilor de COV**

Documentul UE ce reglementează emisiile de COV este Directiva 1999/13/EC, amendată prin articolul 13 al Directivei Vopselelor (Directiva 2004/42/EC).

Reducerea emisiilor de COV se focalizează pe modificarea produselor și proceselor generatoare de COV (inclusiv controlul operațional și întreținerea) și pe reprofilarea instalațiilor existente; instalațiile noi conformându-se dispozițiilor Directivei.

Conform acestei Directive, substanțele sau preparatele care se înscriu în clasa de substanțe cancerigene, mutagene sau toxice pentru reproducere se înlocuiesc cu substanțe sau preparate mai puțin nocive.

O măsură importantă de reducere a emisiilor de COV este distrugerea COV colectate în mod eficient prin incinerare catalitică sau tratament biologic.

#### **3.1 Exemple de BAT ce au în vedere reducerea emisiilor de COV**

##### **1. Concluziile BAT pentru fabricarea sticlei**

Conform directivei 2012/135/EU, reducerea de emisii de dioxid de sulf se poate realiza prin incinerarea deșeurilor gazos.

Tehnologia constă într-un sistem de ardere la ieșirea gazului, care oxidează sulfatul de hidrogen (generat prin reducerea puternică a condițiilor din furnalul de topire) în dioxid de sulf, și monoxidul de carbon în dioxid de carbon.

COV sunt incinerate, rezultând oxidarea lor în dioxid de carbon, apă și alte produse de ardere (ex. oxizi de azot, oxizi de sulf) [7].

##### **2. Concluziile BAT pentru producția de fontă și oțel**

Gazele eliberate de cuptoare conțin, printre altele (praf, dioxid de sulf, oxizi de azot, hidrogen sulfurat, monoxid de carbon, metale grele, gaze arse din cuptoare etc.) și COV [8].

COV pot rezulta din substanțele organice ce aderă la materiile prime încărcate în cuptoare (ex. solvenți, vopsele). În cazul folosirii antracitului, unii compuși (ex. benzenul), pot fi emiși înainte de a fi arși.

Introducerea de hidrocarburi se poate minimiza mai ales prin reducerea aportului de ulei. Uleiurile se introduc în alimentarea sinterizării mai ales prin adăugarea de țunder, care poate conține până la 10 % ulei, dar de obicei nu se folosește în uzinele de sinterizare fără

un tratament prealabil. Majoritatea uleiurilor pe bază de hidrocarburi se volatilizează din amestecul de sinterizare la temperaturi între 100÷800 °C și sunt emise din uzină odată cu deșeurile gazoase.

Tehnicile aplicabile pentru reducerea alimentării cu ulei prin aportul de praf și țunder, includ următoarele:

- a. Limitarea alimentării cu ulei prin segregarea și apoi selectarea doar a acelor prafuri și țunder cu conținut scăzut în uleiuri;
- b. Utilizarea tehnicilor de „bună gospodărire” în laminoare pot reduce semnificativ conținutul de ulei contaminant din țunder;
- c. Degresarea țunderului prin:
  - Încălzirea țunderului la aprox. 800 °C – hidrocarburile din ulei se volatilizează și rezultă un țunder curat. Hidrocarburile volatilizate pot fi arse.
  - Extragerea uleiului din țunder cu ajutorul unui solvent.

În general, scăderea conținutului de ulei conduce la scăderea emisiilor de COV.

O scădere a valorilor concentrației de COV emise la benzile transportoare se poate obține prin utilizarea unui sistem de desprăfuire în combinație cu un precipitator electrostatic (ESP) și un sac filtrant.

### 3. Concluziile BAT pentru instalații mari de ardere

Emisiile în aer din instalațiile mari de ardere cu consum de combustibili fosili sunt: dioxid de sulf, oxizi de azot, monoxid de carbon, particule fine și gaze de seră (dioxid de carbon etc.). Alte substanțe, cum sunt metalele grele, acidul fluorhidric, compușii cu halogenuri, hidrocarburile nearse, COV (exclusiv metan) și dioxinele, sunt emise în cantități mai mici, dar acestea afectează mediul prin toxicitatea și persistența lor.

Un exemplu de reducere a emisiilor poluante este catalizatorul în turbinele pe gaz cu ciclu combinat. Acesta funcționează în două cicluri: oxidare/absorbție și regenerare. Catalistul acționează prin oxidarea simultană a monoxidului de carbon în dioxid de carbon, a monoxidului de azot în dioxid de azot și apoi absorbția dioxidului de azot pe suprafața sa, care este acoperită cu un strat absorbant de carbonat de potasiu. Gazele regenerate rezultate sunt: abur, hidrogen și dioxid de carbon. Nu se folosește amoniac și se poate opera la temperaturi între 150÷370 °C. Distrugerea COV (exclusiv metan) este de peste 90 % la 315 °C.

În cazul instalațiilor mari de ardere cu doi combustibili, pot crește emisiile de metale grele (mai ales mercur), COV, compuși cu halogenuri și eventual dioxine. În acest caz, folosirea de sisteme de curățire a gazelor arse și injectarea suplimentară de cărbune activat este considerată a fi cea mai bună tehnică disponibilă, dacă rezultă o reducere de 70-85 % a acestor emisii [9].

#### 4. Industria de procesare a metalelor feroase

Emisiile în aer din laminoarele la cald sunt: particule fine, dioxid de azot, dioxid de sulf, monoxid/dioxid de carbon, COV.

În cazul plumbirii termice de exemplu, se recomandă utilizarea de fluxuri de aer pentru controlul grosimii acoperirii, ceea ce asigură o măturare a surplusului de plumb de pe suprafața acoperită. Aceasta rezultă în înlăturarea emisiilor de COV (o reducere de la 150 mg/m<sup>3</sup> la mai puțin de 1 mg/m<sup>3</sup>) și hidrocarburi în aer (comparativ cu băile de ulei) [10].

#### 5. Concluziile BAT pentru tratamente de suprafață pentru metale și plastic

În această industrie se folosesc solvenți pentru degresare și eventual lubrifianti cu conținut de COV.

În cazul aplicării de mască de sudură de exemplu, se folosesc rășini epoxidice și acrilice. Conținutul de solvent este de peste 50 %. Pentru a se încadra în Directiva 1999/13/EC, operatorul trebuie să se mențină sub consumul anual permis de solvenți. Aceasta se poate realiza de exemplu prin creșterea de către furnizorul de lacuri a conținutului solid din lacuri, și/sau instalarea de sisteme de tratament a aerului colectat (de ex. prin condensare, incinerare, filtre biologice) [11].

#### 6. Concluziile BAT pentru tratarea deșeurilor

Emisiile de COV în aer apar la următoarele operațiuni de tratare a deșeurilor: tratamente biologice, tratarea deșeurilor uleioase, tratarea deșeurilor de solvenți, sisteme de separare hidrocarburi/apă, depozitarea și mânuirea substanțelor organice. COV sunt emiși mai ales în timpul depozitării și transportului deșeurilor. Deșeurile de petrol și benzină emit cele mai multe COV.

Spălarea solurilor de exemplu, este o tehnologie eficientă pentru o gamă largă de contaminanți organici și anorganici, inclusiv



petrol și reziduurile de combustibili. Reducerea de COV este între 90-99 %.

Procedeul constă în îndepărtarea de resturi și obiecte mari, adăugarea de apă pentru a se forma un mël care poate fi pompat. Apoi solul este amestecat cu apă de spălat și eventual agenți de extragere. Apoi pământul este limpezit cu apă curată și este readus pe teren. Apa contaminată este tratată și reciclată.

O altă tehnologie de reducere a COV este oxidarea chimică a deșeurilor cu: ozon, peroxid de hidrogen și clor, cu un eventual aport de lumină UV pentru accelerarea oxidării.

Un alt exemplu de BAT este suflarea de aer de jos în sus pentru a ridica contaminanții la suprafața apei, pentru separarea COV (solvenților).

Se utilizează pentru îndepărtarea hidrocarburilor halogenate sau non-halogenate, sau chiar a amoniacului. Folosirea aburului ajută la îndepărtarea compușilor volatili sau semi-volatili din apele uzate [12].

### 3. Concluzii

- Este absolut necesară monitorizarea (supravegherea) emisiilor de compuși organici volatili pentru a putea deveni respectarea valorilor limită de emisie stabilite în legislație și pentru cuantificarea lor în cadrul elaborării bilanțului de solvenți;

- Reducerea concentrației de COV din aer este necesară datorită efectelor grave pe care le au asupra sănătății: posibilități de apariție a cancerului, afecțiuni ale aparatului respirator, boli cardiovasculare, gastrointestinale, tulburarea vederii, diverse afecțiuni cutanate;

- Efecte asupra mediului înconjurător: formarea oxidanților fotochimici în prezența oxizilor de azot și sub acțiunea luminii solare; distrugerea ozonului din stratosferă; precursori ai ozonului din troposferă și absorbția radiațiilor infraroșii; generarea de smog fotochimic;

- Având în vedere cantitatea mare de COV rezultați de la grunduri lacuri și vopsele se recomandă, acolo unde este posibil, substituirea acestora cu zincarea termică sau electrochimică sau cu alte tehnologii de Ingineria Suprafețelor, și utilizarea vopselelor pe bază de apă;

- Un loc important îl ocupă substituirea tehnologiilor din care rezultă cantități mari de COV cu tehnologii cu impact redus asupra mediului (recomandate în BAT).

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Hester, R.E., Harrison, R.M., *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Issues in Environmental Science and Technology, Cambridge, U.K., Royal Society of Chemistry, 1995.
- [2] \* \* \* Directiva 1999/13/CE a Consiliului, privind reducerea emisiilor de compuși organici volatili datorate utilizării solvenților organici în anumite activități și instalații.
- [3] \* \* \* Technical Overview of Volatile Organic Compounds, United States Environmental Protection Agency (EPA), 2017.
- [4] \* \* \* European Chemicals Agency (ECHA), Substance Information, 2017.
- [5] Bousquet, P. et al, *Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability*, Nature 443, no. 7110; pp 439-443, 2006.
- [6] \* \* \* *Emisiile naționale raportate Convenției pentru Poluarea Aerului pe Distanțe Mari, Transfrontaliere (National emissions reported to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP Convention))*, oferite de Agenția De Mediu Europeană (*European Environment Agency (EEA)*).
- [7] \* \* \* Best available techniques (BAT) conclusions under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions for the manufacture of glass (2012/134/EU).
- [8] \* \* \* Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control).
- [9] \* \* \* Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants, 2006.
- [10] \* \* \* Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Ferrous Metals Processing Industry, 2001.
- [11] \* \* \* Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Surface Treatment of Metals and Plastics, 2006.
- [12] \* \* \* Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Waste Treatments Industries, August 2006.

Conf.Dr.Ing. Horatiu VERMEȘAN  
Șef.lucr.Dr.Ing. Ancuța TIUC  
membru AGIR

Departamentul Ingineria Mediului și Antreprenoriatul Dezvoltării Durabile,  
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca  
e-mail: Horatiu.Vermesan@imadd.utcluj.ro