

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

CLEIDE MARTINS DE CARVALHO

ODOR E BIODESODORIZAÇÃO EM REATORES ANAERÓBIOS

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Santa Catarina, para
Obtenção do título de Mestre em
Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Paulo Belli Filho, Dr.

Florianópolis, fevereiro 2001.

ODOR E BIODESODORIZAÇÃO EM REATORES ANAERÓBIOS.

CLEIDE MARTINS DE CARVALHO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL
na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental

Aprovado por:



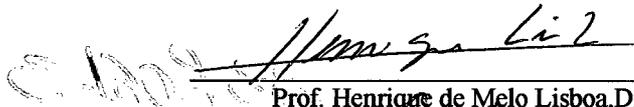
Prof. Luiz Fernando de Abreu Cybis, Dr.



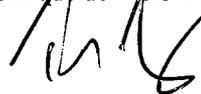
Prof.^a. Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr.^a.



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
(Coordenador)



Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.



Prof. Paulo Belli Filho, Dr.
(Orientador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
FEVEREIRO/2001

“Não é o desafio com que nos deparamos que determina quem somos e o que estamos nos tornando, mas a maneira com que respondemos ao desafio.

Somos combatentes, idealistas, mas plenamente conscientes, porque o ter consciência não nos obriga a ter teoria sobre as coisas: só nos obriga a sermos conscientes.

Problemas para vencer, liberdade para provar.

*E, enquanto acreditarmos no sonho,
nada é por acaso.*

(Henfil)

Dedico esta dissertação aos meus pais Cícero e Expedita, que se doaram inteiros e muitas vezes renunciaram os seus sonhos em favor dos meus, mesmo nas horas em que meus ideais pareciam distantes e inatingíveis.

Aos meus irmãos João e Verônica
pelo eterno apoio, carinho e incentivo.

Ao Marco Aurélio pelo amor,
carinho, compreensão e incentivo
na realização dos meus ideais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela sua incomparável e infinita bondade, que compreendeu os meus anseios e me deu a necessária coragem para atingir meus objetivos.

Ao Professor Paulo Belli Filho, pelo apoio e orientação, tão importante na realização deste trabalho.

Ao Professor Paulo Modesto Filho, pela oportunidade de ter uma bolsa de estudos, sem a qual este trabalho não seria hoje uma realidade.

Ao Professor Márcio Lara Pinto e o colega Adelson da Costa Ribeiro pelo incentivo e apoio ao ingresso no mestrado.

À colega Delmira Beatriz Woff, pelo auxílio seguro, pelas sugestões e colaborações e acima de tudo a amizade.

À Viviane Spinelli e Adaiane Spinelli, pela amizade, compreensão e carinho durante esses dois anos.

Aos colegas de mestrado Melissa P. Mezzari, Cíntia Itokazu Coutinho, Rosane Hein de Campos, Maira Dalavéquia, Décio L. Dandolini e Gilberto Nicolai, pelo companheirismo, carinho e momentos de alegrias.

Ao LIMA – Laboratório Integrado do Meio Ambiente, pelos equipamentos, e pelo grande auxílio dos funcionários Américo e Nico.

Aos bolsistas Leonardo, Saule, Helen, Fabíola e Daniela pelo apoio durante a realização da pesquisa.

À empresa COMINAS, pela doação do material suporte – a turfa.

Ao programa PROSAB/FINEP – Programa de Saneamento Básico a qual esta pesquisa esteve inserida.

Ao CNPq, instituição que forneceu a bolsa para o estudo do mestrado.

SUMÁRIO

ÍNDICES DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	4
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO III	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Odores - Definições e Conceitos	5
3.2. Natureza dos Odores	6
3.3. Origem e Família dos Odores	6
3.4. Descrição do Sistema Olfativo	7
3.5. Odores nas Estações de Tratamento de Esgoto	10
3.6. Odores em processos anaeróbios	11
3.6.1. Composição do biogás	13
3.7. Características dos Odores	18
3.7.1. Intensidade	19
3.7.2. Percepção	21
3.7.3. Valores Hedônicos	21
3.7.4. Características	22
3.8. Avaliação dos Níveis Odoríferos	22

3.8.1. Olfatometria	23
3.8.1.1. Definições Relativas a Olfatometria	23
3.8.2. Nariz eletrônico	25
3.8.3 - Olfatômetros	26
3.8.4. Avaliação Química – Amostragem e Análise	27
3.8.4.1. Amostragem com concentração e sem concentração.	27
3.8.4.2. Análise Química	30
3.9. Processo Biológico de Tratamento de Gases	33
3.9.1. Degradação do Substrato	33
3.9.1.1. Taxa de degradação biológica	35
3.9.2. Tipos de Reatores Biológicos	38
3.9.2.1. Lavador Biológico	38
3.9.2.2. Leito Bacteriano	39
3.9.2.3. Biofiltração	41
3.9.3. Aplicações e Aspectos Econômicos	50
3.10. Legislações	52
<i>CAPÍTULO IV</i>	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1. Instalação experimental	56
4.2. Meio Suporte	58
4.3. Condições de Operação	58
4.4. Análises Químicas	60
4.4.1. Métodos de Cálculo para a Avaliação do Sistema	62
4.4.1.1. Concentração de H ₂ S	62
4.4.1.2. Concentração de NH ₃	62
4.4.1.3. Concentração dos COVs	63
4.4.1.4. Correção da unidade	63
4.5. Análises Olfatométricas	64
<i>CAPÍTULO V</i>	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1. Avaliação da Perda de Carga no Biofiltro	66

5.2. Características das Emissões dos Odores no Reator Anaeróbio _____	67
5.3. Caracterização da Turfa _____	67
5.4. Avaliação dos Compostos Químicos _____	69
5.4.1. Ácido Sulfídrico – H ₂ S _____	69
5.4.2. Amônia – NH ₃ _____	70
5.4.3. Compostos Orgânicos Voláteis – COVs _____	72
5.5. Avaliação Olfatométrica _____	73
<i>CAPÍTULO VI</i> _____	76
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES _____	76
<i>ANEXOS</i> _____	78
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> _____	79

ÍNDICES DE FIGURAS

<i>Figura 1: Perfil Anatômico e Princípios de Operação do Aparelho Olfativo</i>	8
<i>Figura 2: Esquema da Digestão Anaeróbia da Matéria Orgânica</i>	13
<i>Figura 3: Tipos de Testes para a Avaliação dos Odores</i>	19
<i>Figura 4: Representação gráfica da lei de Stevens</i>	20
<i>Figura 5: Escala em desenho para teste de odor</i>	21
<i>Figura 6: Determinação do fator de diluição para o limite de detecção olfativo (K_{50}).</i>	25
<i>Figura 7: Mecanismos Biológicos para eliminar H_2S e NH_3</i>	35
<i>Figura 8: Esquema de um lavador biológico Fonte: KOWAL, 1993.</i>	39
<i>Figura 9: Esquema de um Leito Bacteriano</i>	40
<i>Figura 10: Esquema de um biofiltro</i>	42
<i>Figura 11: Esquema de um biofiltro “aberto”.</i>	43
<i>Figura 12: Avaliação da perda de carga em função das vazões gasosas e líquidas em uma coluna de material filtrante – sistema trifásico.</i>	45
<i>Figura 13: Esquema da instalação piloto</i>	56
<i>Figura 14: Foto do biofiltro-piloto</i>	57
<i>Figura 15: Layout operacional do sistema</i>	60
<i>Figura 16: Perda de carga na turfa</i>	66
<i>Figura 17: Evolução da concentração de H_2S no biofiltro.</i>	70
<i>Figura 18: Evolução da concentração de NH_3 no biofiltro.</i>	71
<i>Figura 19: Evolução da concentração de COV no biofiltro.</i>	72
<i>Figura 20: Avaliação da intensidade odorante no biofiltro.</i>	74

ÍNDICE DE TABELAS

<u><i>Tabela 1: Limites de Percepção e Limites de Toxicidade de alguns compostos odoríferos.</i></u>	9
<u><i>Tabela 2: Fontes de emissões odoríferas nas ETEs</i></u>	11
<u><i>Tabela 3: Característica dos principais compostos odorantes em estações de tratamento de Águas Residuárias.</i></u>	15
<u><i>Tabela 4: Substâncias adsorventes e suas utilizações</i></u>	29
<u><i>Tabela 5: Soluções absorvíveis por compostos odorantes.</i></u>	30
<u><i>Tabela 6: Método de análise dos compostos</i></u>	31
<u><i>Tabela 7: Processo de tratamento dos gases, custos de investimentos e funcionamento.</i></u>	51
<u><i>Tabela 8: Avaliação do custo das emissões gasosas</i></u>	52
<u><i>Tabela 9: Condições Operacionais</i></u>	58
<u><i>Tabela 10: Composição em percentagem dos nutrientes in natura.</i></u>	68
<u><i>Tabela 11: Composição em percentagem dos nutrientes pós-processo</i></u>	68

LISTA DE SÍMBOLOS

- C : concentração (mg/m^3)
m : massa molecular do precipitado (g)
E : eficiência (%)
x : massa da amônia e compostos orgânicos voláteis (mg)
V: volume (l)
P: pressão atmosférica (atm)
T: temperatura ($^{\circ}\text{K}$)
n : número de mol
CNTP : condições normais de temperatura e pressão
PM: peso molecular
MF: muito forte
F: forte
M : médio
f : fraco
mf : muito fraco
BHF : bactéria hidrolítica fermentativa
BPOH : bactéria produtora obrigatória
BHA : bactéria homoacetogênea
MH : metanogênea hidrolítica
MA : metanogênea acetófila
I : intensidade odorante
b : crescimento da intensidade odorante
a : constante de Stevens
K : fator de diluição
 Q_1 : vazão do gás inodora
 Q_2 : vazão do gás odorífera
 μ_0 : taxa de crescimento máximo
d : taxa de mortalidade dos microorganismos
X : concentração na biomassa
R : velocidade de degradação do substrato

Y : rendimento celular

μ : taxa de crescimento

C_i : concentração do poluente no líquido

K_s : constante de Monod

K_0 : constante de velocidade

dp: diâmetro da partícula

U_G : velocidade do gás

μ_G : viscosidade dinâmica do gás

ρ_G : massa volumétrica do gás

μ_f : viscosidade dinâmica do fluido

ρ_f : massa volumétrica

dm : diâmetro médio (m)

a_{vd} : área específica dinâmica do material suporte

D : diâmetro da coluna

ε : grau de vida

τ : rugosidade

COV: Composto Orgânico Volátil

AGV: Ácidos Graxos Voláteis

CEN : Comunidade Européia de Normalização

CONAMA : Conselho Nacional do Meio Ambiente

PROSAB : Programa de Pesquisa em Saneamento Básico

LETA : Laboratório Experimental de Tecnologias Avançadas

ETE : Estação de Tratamento de Esgoto

CASAN : Companhia Catarinense de Águas e Saneamento

LABSOLDA : Laboratório de Solda

RESUMO

Os maus odores têm sido os responsáveis pelos fortes protestos e reclamações de uma população ligada a estes incômodos. As emissões odorantes podem ser originadas das mais diversas atividades antropogênicas, sejam elas agrícolas, domésticas ou industriais. Os principais pontos de emissão dos odores nas ETEs incluem as elevatórias, o pré-tratamento, o espessador e a desidratação do lodo. Atualmente, no Brasil os digestores anaeróbios têm sido mais aplicados e evoluídos tecnologicamente, tornando-se cada vez mais popular, porém, necessitam serem otimizados no aspecto de gestão de odores. Com base nestas informações o presente trabalho, teve como objetivos: investigar metodologias para a determinação da intensidade odorante pela avaliação olfatométrica, caracterizar os gases odorantes e avaliar uma alternativa de processo não convencional para o tratamento das emissões odoríferas. O sistema de tratamento empregado, o biofiltro piloto com leito de turfa foi utilizado no tratamento das emissões odorantes provenientes de um reator anaeróbio. O biofiltro piloto constituiu-se de uma coluna de PVC de 0,20 m de diâmetro interno e 0,70 m de altura, com 0,10 m de fundo falso e 50 cm de preenchimento com turfa orgânica natural. A alimentação do biofiltro foi efetuada por meio de um ventilador centrífugo industrial que coletava os gases do reator anaeróbio, direcionando-os para a sua parte inferior. A metodologia utilizada para o sistema de amostragem dos gases na entrada e saída do biofiltro foi constituída pela seqüência de frascos lavadores para a absorção dos gases (H_2S , NH_3 e COV). Nas análises químicas foram obtidas concentrações máximas de H_2S de $0,314 \text{ mg/m}^3$ na entrada do biofiltro e $0,007 \text{ mg/m}^3$ na saída o que corresponde a 98% de eficiência. Para NH_3 a concentração máxima obtida foi $0,180 \text{ mg/m}^3$ na entrada do biofiltro e $0,035 \text{ mg/m}^3$ na saída obtendo eficiência de 80%. A concentração máxima obtida de COVs foi $0,291 \text{ mg/m}^3$ na entrada do biofiltro e $0,064 \text{ mg/m}^3$ na saída, correspondendo a 78% de eficiência. A análise olfatométrica apresentou redução de intensidade odorante com valores de entrada médio a forte e saída fraco a médio, obtendo-se uma boa redução dos odores no processo de biofiltração e mantendo a boa relação com a análise química. Com base no trabalho experimental realizado, concluiu-se que o biofiltro com leito de turfa é uma tecnologia interessante para o tratamento de gases odorantes, por apresentar boa eficiência na redução dos gases odorantes, baixos custos de implantação e operação e facilidade de manutenção, se comparado com outros sistemas de desodorização.

ABSTRACT

Air pollution has been a nuisance factor that affects environment and life quality. Among numerous problems resulted from air pollution the unpleasant smells are the main reason of people complaint. Several of these odors are occasioned by human activities such as agricultural, domestic and industrial activities. Collection and treatment of industrial and urban wastewater interfere directly and indirectly on the odors formation as a biological fermentation process. The main pollution sources in the sewage treatment plant include pumping stations, pretreatment, thickener, and sludge drying. The main odorous molecules are H_2S , CH_3SH , NH_3 , and amine. Nowadays, anaerobic digesters have gained more acceptances in Brazil due to their usage has been increased and technology has been developed, although the management of the odors still needs to be optimized. Based on these information the present paper aims to investigate methodologies for odorous intensity determination by olfactometric analysis, to characterize odorous gases, and to evaluate a non-conventional process as an alternative for treatment of unpleasant smells. On this work, a pilot biofilter with turf bed was used to treat the odorous emission from an anaerobic reactor. A biofilter is a reactor with organic matter crowded with microorganisms, in which the odorous gases generally flow upward through the liquid media. Two septic tanks, in series, with 25 and 10m^3 capacity, were used on the treatment system of the wastewater mixed with sanitary wastewater from the University Restaurant of UFSC. The gases emission from the second septic tank were directed to a pilot biofilter, constructed from PVC tubing, with a inner diameter of 0.20m and a height of 0.70m, leaving a 0.10m false bottom, and with 0.50m filled with natural organic turf. An industrial centrifugal fan, that collected the gases from the anaerobic reactor and directed them downwards, loaded the biofilter. A sequence of washer flasks for the gases absorption (H_2S , NH_3 and VOC) followed by a digital flow counter connected to a software and finally to a vacuum sampling pump formed the inlet and outlet gases sampling system. The maximum concentration obtained in the chemical analyses for H_2S was 0.314 mg/m^3 in the biofilter inlet and 0.007 mg/m^3 in the biofilter outlet that corresponds at 98% of efficiency, for NH_3 was 0.180 mgm^{-3} in the inlet and 0.035 mg/m^3 in the outlet that means 80% of efficiency, and for VOCs was 0.291mg/m^3 in the inlet and 0.064 mg/m^3 in the outlet meaning an efficiency of 78%. Using biofiltration the olfatometric analysis showed a good reduction at the odorous intensity process with distinct and strong inlet odor concentration and weak and distinct outlet odor concentration. Besides olfatometry has kept a good relation with chemical analysis, it has the advantage of human being response. The experimental work carried out showed that biofilter with turf bed is a significant and efficient technology for the odorous gases treatment, besides its costs of implantation, management and maintenance are lower than others deodorization methods.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica tem sido um fator preocupante quanto ao meio ambiente e a qualidade de vida. O rápido avanço tecnológico e industrial resultou no aumento das emissões odorantes as quais são responsáveis pelos fortes protestos e reclamações de uma população ligada a estes incômodos.

Um grande número de atividades industriais, agrícolas ou domésticas são as responsáveis pelos incômodos olfativos, gerados por diferentes processos químicos ou biológicos, tais como: as decomposições térmicas, aeróbias e anaeróbias. Os odores são formados principalmente pelas moléculas nitrogenadas (amônia, aminas, heterociclos), oxigenadas (aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, solventes) e os produtos sulfurados (gás sulfídrico, mercaptanas). Dentre as fontes poluidoras as que mais se destacam são: as indústrias químicas e petroquímicas, as indústrias de processamento de madeira, as indústrias de papel e celulose, as agroindústrias e as estações de tratamento de resíduos (líquidos, sólidos e de dejetos de animais).

Os odores, de maneira geral, sempre fazem parte de uma situação ou processo, provocando as mais diversas reações, tanto em uma única pessoa quanto em toda uma população a eles exposta. Há muitas alternativas quanto à atuação ao controle dos maus odores ou a emissão de gases tóxicos, cada qual proporcionando vantagens e desvantagens relacionadas à eficiência, manutenção, segurança, operação e custos.

Dada às características gasosas das substâncias e compostos geradoras de sensação de odor, o assunto pode ser tratado pelos mais diferentes ângulos ou aspectos (LE CLOIREC et al, 1991; MARTIN & LAFFORT, 1991):

- aspectos fisiológicos e percepção dos odores;
- aspectos quanto às análises quantitativas e qualitativas, permitindo obter os dados sobre os fluxos odorantes;
- aspectos quanto o tratamento.

Os aspectos de qualificação e quantificação dos odores são abordados tendo-se por base dois tipos de análises: a olfatométrica e as medidas físico-químicas clássicas.

A olfatométrica (medida de odores) está baseada na importância das mucosas olfativas do homem, como os únicos captadores disponíveis para a avaliação dos

incômodos odorantes. A sensação olfativa, que resulta da interação de um número dado de moléculas odorantes com a mucosa nasal varia não somente de um indivíduo a outro, como também para o mesmo indivíduo em função de suas condições fisiológicas e de fadiga (PERRIN, 1992).

O olfato humano possui em torno de 10 bilhões de receptores aptos a captar o sentimento de aproximadamente 100 mil odores ou cheiros diferentes proporcionados por substâncias e compostos denominadas odorantes ou odoríferos. A possível interpretação à exposição ocorre com a capacidade sensitiva do receptor (BICHARA, 1997).

O sistema de controle e tratamento mais utilizado na adequação das emissões odorantes inclui basicamente, a condensação, a incineração ou oxidação térmica, a oxidação química ou a lavagem com soluções de produtos químicos, a adsorção, o mascaramento odorante ou a sua diluição com o ar. A escolha de um único sistema ou de um conjunto de operações que possibilitem o efetivo abatimento das emissões requer estudos apurados, não apenas técnicos, mas também de custos de investimentos. Desta forma, as avaliações qualitativas e quantitativas das emissões, constituem-se importantes instrumentos durante o processo de tomada de decisão.

Entretanto, todas estas tecnologias são onerosas por apresentarem grandes vazões e baixas concentrações dos contaminantes que caracterizam o fluxo dos resíduos gasosos. A biofiltração, relativamente uma nova aplicação da biotecnologia na Engenharia Ambiental, ao invés de transferir os contaminantes de um meio a outro, ou usar grandes quantidades de energia para destruir ou remover os poluentes, utiliza-se da eficiência dos microorganismos para degradá-los (WANI et al., 1998).

A biofiltração dos gases consiste na passagem do ar contaminado através de um leito úmido de composto orgânico, turfa, solo ou outros materiais permeáveis, que atuam como fixadores para uma rica população microbiana.

A biofiltração torna-se assim, uma alternativa potencialmente viável e promissora, apresentando custos efetivos alternativos ao tratamento dos gases odoríferos a baixas concentrações. O baixo custo operacional é resultante da oxidação microbiana em condições ambientais, ao invés da oxidação pelos meios térmicos ou químicos. Quanto aos resultados, conseguem-se ótimas eficiências na remoção.

Diante das potencialidades da biodesodorização, este trabalho investiga o comportamento da produção dos maus odores em um tanque séptico, que trata o efluente do restaurante universitário da UFSC juntamente com o esgoto sanitário, bem como avalia a eficiência de redução dos odores através da biofiltração, utilizando-se um biofiltro com leito de turfa. Esta pesquisa está inserida no programa PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, e integra-se ao estudo no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental sobre o desenvolvimento de metodologias analíticas de odores, tratamento e ações de inserção das tecnologias na comunidade.

Algumas pesquisas estão sendo desenvolvidas no tratamento de odores tais como:

- Odores em lagoa de tratamento do esgoto sanitário de São Ludgero;
- Gestão de odores na suinocultura;
- Gestão de qualidade do ar em refinarias de petróleo.

CAPÍTULO II

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo Geral*

Apresentar alternativas de processo não convencional, através de biofiltro para a redução das emissões com maus odores dos reatores anaeróbios quando tratam esgotos sanitários.

2.2. *Objetivos Específicos*

1. Reduzir os incômodos provenientes das emissões com maus odores dos reatores anaeróbios através da biodesodorização com biofiltro de leito de turfa.
2. Avaliar as emissões com maus odores de um reator anaeróbio.
3. Desenvolver metodologias analíticas para a avaliação de emissões maus odorantes em processo anaeróbio de tratamento de águas residuárias.

CAPÍTULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Odores - Definições e Conceitos

O odor é uma experiência sensorial. O nariz humano é um instrumento altamente sensível, capaz de detectar os odores em concentrações extremamente baixas de certos compostos químicos (HESKETH & CROSS, 1989).

Os odores são definidos como resultantes das sensações das moléculas químicas de natureza diversas, interagidas com o sistema olfativo em um corpo causando impulsos que são transmitidos ao cérebro (PROKOP, 1996).

Para a WEF (1995), um odor é definido como uma sensação resultante da estimulação do organismo olfativo na cavidade nasal. A experiência de percepção de um cheiro é denominada odor. A ocasião e a quantidade necessária a causar um incômodo difere de uma pessoa a outra.

Certos odores são associados com a operação de coleta, tratamento e disposição final das águas residuárias. A maioria da produção dos compostos odorantes são encontradas em esgotos domésticos e na remoção dos sólidos, resultantes da atividade biológica anaeróbia, que consome material orgânico, enxofre e nitrogênio encontrados no esgoto. Normalmente, o resíduo doméstico contém bastante enxofre orgânico e sulfato inorgânico, uns dos causadores dos problemas odoríferos (WEF, 1999).

Os compostos odoríferos incluem as moléculas orgânicas e inorgânicas. As duas principais moléculas inorgânicas são o ácido sulfídrico e a amônia. Os odores orgânicos são geralmente resultantes da atividade biológica, as quais decompõem a matéria orgânica e formam uma variedade de gases mal odorantes tais como: indols, escatoles, mercaptanas e aminas (WEF, 1999).

3.2. Natureza dos Odores

As substâncias odorantes encontram-se em um amplo espectro de produtos químicos diferentes. Independente de certas estruturas e funções químicas, as famílias das substâncias odoríferas, conferem uma intensidade especialmente notável e uma característica mais ou menos agradável à percepção do odor (CHAMBOLLE, 1984).

Segundo MARTIN et al (1991), muito dos produtos presentes na atmosfera em estado gasoso, podem ser divididos em duas categorias:

- Os poluentes atmosféricos, os quais são prejudiciais ao meio ambiente, a partir de uma certa concentração (NO_x, CO_x, SO_x, O₃, organoclorados, ...);
- Os compostos odoríferos, os quais provocam um certo incômodo ao homem e animais, a partir de uma certa concentração.

MARTIN et al (1991), retrata que os compostos odoríferos podem ser divididos em quatro grandes famílias, distinguindo-se em:

- aminas;
- enxofres,
- ácidos graxos voláteis;
- aldeídos, cetonas, ésteres.

Apesar das moléculas serem diferentes apresentam, entretanto, características comuns ligadas ao mecanismo de percepção olfativa.

3.3. Origem e Família dos Odores

As emissões dos efluentes odorantes, originados naturalmente e, principalmente das atividades antropogênicas, são resultantes das reações e das transferências químicas e/ou biológicas (KOWAL, 1993).

BOUSCAREN (1984), classifica os odores em quatro categorias:

- As decomposições térmicas dos compostos orgânicos, isto é, as indústrias que utilizam a energia como as fábricas de papel, as indústrias de fundição e a incineração;
- A decomposição anaeróbia de materiais orgânicos como: as fábricas de alimentos, de leveduras, de champignons, das estações de tratamento;

- A decomposição anaeróbia dos produtos animais, atividades encontradas nos dejetos dos suínos, fábricas de farinha de peixe, fábricas de desengraxar ou escamar ossos;
- A evaporação de água ou de solventes por secagem (fábrica de papéis pintados, suportes fotográficos, fábricas de tintas) ou por simples aeração (rede coletora de água bruta).

Segundo KOWAL (1993), os compostos odorantes produzidos por essas reações diversas, podem ser reagrupadas em três grandes famílias:

- Os compostos nitrogenados: amônia, aminas, heterociclos...
- As moléculas oxigenadas: ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas e álcoois...
- Os compostos sulfurados: ácido sulfídrico, sulfetos, mercaptanas.

3.4. Descrição do Sistema Olfativo

A função olfatométrica ocupa uma posição singular no homem. O cheiro é considerado pouco ativo no homem e faz parte do clássico “relativamente pobre” na família dos sensores, muito bem dominado pelo tato, visão, audição e pelo outro sensor químico o gosto. Por outro lado, aparece claro em grandes partes das reações do inconsciente (atração ou repulsão), originado do estímulo olfativo que não somente derivam do processo intelectual, mas freqüentemente são baseadas sobre mecanismos que passam por caminhos do subconsciente, à parte mais animal do cérebro, através de caminhos e meandros desconhecidos da consciência, até a única parte governável do cérebro (ODORIZZI & ZORZI, 2000).

O sistema olfativo é um sistema sensorial especializado na detecção, discriminação e identificação dos corpos odorantes. A mucosa olfativa é o órgão receptor do olfato, possui uma área de 2 a 3 cm² e encontra-se nas partes altas das fossas nasais (DUCHAMPS et al., 1991).

As mucosas são compostas de um neuroepitélio que é constituído de uma rede de células receptoras. Os estímulos odorantes acontecem quando as correntes de ar respiradas entram em contato com a mucosa. A absorção de ar favorece o transporte das substancias preenchendo as células sensoriais conectados as ramificações dos nervos

olfativos. O acesso a essa região se faz também pela via rétro nasal, são impulsos de um movimento de deglutição seguido de uma expiração (BELLI, 1995).

No homem, o nariz é dividido em um septo mediano, cavidade esquerda e direita comunicando-se na frente com as narinas exteriores (ODORIZZI& ZORZI, 2000). O nariz humano (figura 1) é capaz de distinguir mais de 5000 odores diferentes e detectar alguns compostos com concentrações abaixo de 0,1 parte por bilhão (ppb) (WEF, 1995). A tabela 1 ilustra a maioria dos compostos odorantes com seus limites de percepção (limite olfativo), nitidamente inferior aos limites de toxicidade.

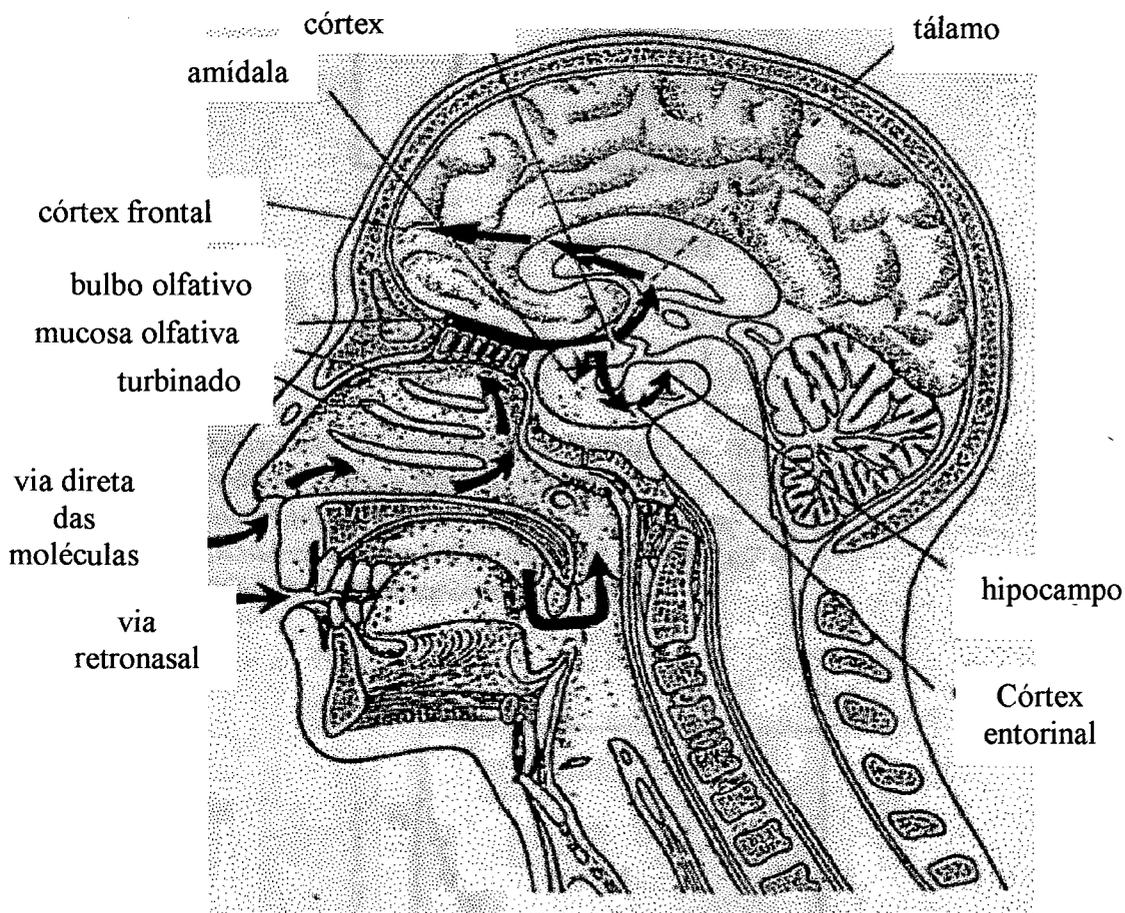


Figura 1: Perfil Anatômico e Princípios de Operação do Aparelho Olfativo

Fonte: HERMIA, 1997.

Tabela 1: Limites de Percepção e Limites de Toxicidade de alguns compostos odoríferos.

Compostos	Limite de Toxicidade		Limite de Percepção	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
Acetaldeído	100	180	0,21	0,38
Ácido acético	10	25	1,0	2,5
Ácido butírico			0,001	0,004
Ácido clorídrico	5	7	10	15
Acetona	1000	2400	100	240
Acroleína	0,1	0,25	0,21	0,49
Acrilonitrila	20	45	21,4	47
Amoníaco	25	18	46,8	33
Anilina	5	19	1	3,8
Benzeno	10	32	4,68	15
Bromo	0,1	0,7	0,047	0,3
Cloro	1	3	0,314	0,9
Cloreto de alila	1	3	0,47	1,5
Cloreto de benzila	1	5	0,047	0,24
Dimetil amina	10	18	0,047	0,085
Dimetil formamida	10	30	100	300
Dióxido de enxofre	5	13	0,47	1,2
Etil acrilate	25	100	0,00047	0,0019
Etil mercaptana	0,5	1,25	0,001	0,0025
Formaldeído	2	3	1,0	1,2
Metil etil cetona	200	590	10,0	29
Metil isobutil cetona	100	410	0,47	1,9
Metil mercaptana	0,5	1	0,0021	0,0042
Metil metacrilato	100	410	0,21	0,85
Mono clorobenzeno	75	350	0,21	0,97
Mono metil amina	10	12	0,021	0,027
Nitrobenzeno	1	5	0,0047	0,024
Paracresol	5	22	0,001	0,0044
Paraxileno	100	435	0,47	2
Percloro etileno	100	670	4,68	32
Fenol	5	19	0,047	0,18
Piridina	5	15	0,021	0,067
Estireno	100	420	0,047	0,2
Sulfeto de carbono	20	60	0,21	0,65
Sulfeto de dimetila			0,001	0,0025
Ácido sulfídrico	10	14	0,00047	0,00066
Tetracloroeto de carbono	10	65	100	650
Tolueno	100	375	2,14	8,1
Triclorotileno	100	535	21,4	115
Trimetilamina			0,00021	0,0005

Fonte: LE CLOIREC et al, 1991.

No processo de percepção do odor, as moléculas odorantes entram em contato com o epitélio olfativo, situado na cavidade nasal, e estimulam os receptores. Os impulsos elétricos gerados na estimulação são conduzidos pelas ramificações nervosas até o centro olfativo, situado no cérebro, no qual o odor é criado (HERMIA, 1997).

A resposta de um indivíduo a um estímulo olfativo implica em um contato entre as moléculas exógenas e a matéria odorante com as mucosas olfativas. Em seguida é efetuada a transmissão ao cérebro, o qual opera por reconhecimento dos odores através das referências as informações memorizadas e eventualmente acionando as reações necessárias tais como: defesa, salivação, etc (LE CLOIREC et al., 1991).

3.5. Odores nas Estações de Tratamento de Esgoto

As instalações de tratamento das águas residuárias, embora bem projetadas, uma vez ou outra podem gerar odores, como subproduto no processo do tratamento. Com o rápido desenvolvimento urbano, as instalações de tratamento que antes eram isoladas, constantemente vêm-se cercadas pelo desenvolvimento residencial (WEF, 1992). As populações ribeirinhas a essas estações de tratamento, são as mais atentas e exigentes, diante dos incômodos olfativos (FELIERS et al, 1999). Por conseqüência, as unidades de tratamento, podem rapidamente tornar-se indesejáveis à vizinhança, embora tenham sido instaladas bem antes das residências. Com o aumento dessa consciência pública, as reclamações aos órgãos municipais tornaram-se freqüentes fazendo com que o tratamento dos odores, hoje faça parte das unidades de tratamento de esgoto (WEF, 1992).

A coleta e tratamento das águas residuárias urbanas e industriais são freqüentemente a origem dos incômodos olfativos. Esses esgotos, carregados em matérias orgânicas particuladas e dissolvidas, induzem direta ou indiretamente na formação dos odores, que seguem um processo biológico de fermentação em meio redutor (MARTIN & LAFFORT, 1991).

As várias unidades do processo no tratamento típico do esgoto tais quais os tanques de decantação, os tanques de aeração dos lodos ativados, a armazenagem e digestão do lodo têm suas propriedades químicas e biológicas modificadas. Assim, o potencial para a produção dos odores nestas unidades dos processos pode ser diferente.

É possível que em algumas unidades a produção dos odores no fluxo do líquido e no lodo aumentem. Estas unidades necessitariam de condições especiais de dimensionamento e operações satisfatórias no controle dos odores (KOE & TAN, 1990).

Os locais comuns, nas instalações de águas residuárias, os quais liberam odores, incluem o sistema de coleta, as elevatórias, os sistemas de tratamento preliminar e primário e as instalações do processamento do lodo. Destes locais, os que merecem maior atenção são as elevatórias e atualmente os locais de armazenamento, estabilização e secagem do lodo (WEF, 1992). As principais moléculas odorantes nas ETEs são o H_2S , CH_3SH e as moléculas nitrogenadas tais quais as NH_3 e as aminas (FELIERS et al, 1999).

BONNIM et al, (1993), apresenta na tabela 2 os principais pontos de emissão e os níveis de concentração dos odores em uma estação de tratamento de esgoto.

Tabela 2: Fontes de emissões odoríferas nas ETEs

Pontos na ETE	Concentrações médias (mg/m^3)	
	H_2S	NH_3
Elevatória	4,8	0,25
Pré-tratamento	3,5	0,5
Decantação	0,5	0,07
Lodos Ativados	0,4	0,07
Espessador de lodos	9,8	0,8
Desidratação do lodo	6,5	0,85
Armazenamento do lodo	0,4	7

Fonte: (BONNIM et al, 1993).

3.6. Odores em processos anaeróbios

A digestão anaeróbia está fundamentada basicamente na quebra de partículas orgânicas complexas por determinada população de microorganismos, tornando-as assimiláveis pela outra população sob condições ideais do meio ambiente, de forma a

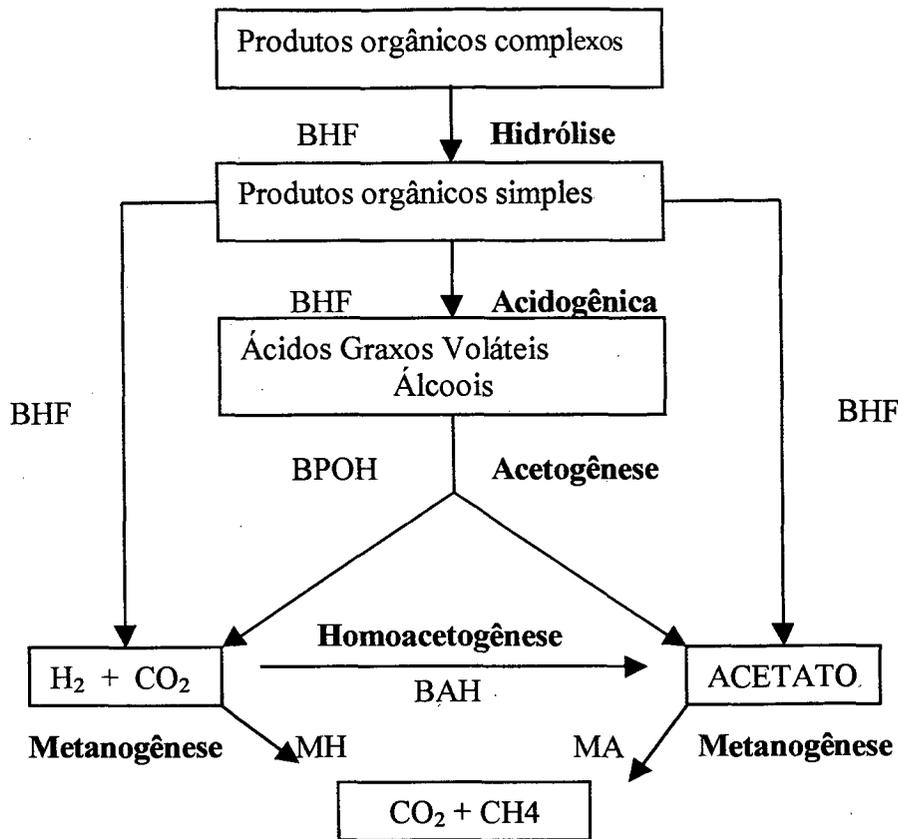
permitir a ocorrência de determinado grau de tratamento e resultar como produto final água e gás.

O tratamento de efluentes líquidos através do processo biológico anaeróbio gera subprodutos que são responsáveis por emissões com maus odores em função da produção dos constituintes pertencentes às famílias de compostos químicos tais como enxofre (H_2S , mercaptanas e outros polienxofres), nitrogênio (NH_3 e aminas), fenóis, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos graxos voláteis.

VAN HAANDEL & LETTINGA (1994), reportam que a transformação das macromoléculas orgânicas complexas presentes no esgoto em biogás requer a mediação de vários grupos diferentes de microorganismos. Para a digestão anaeróbia de proteínas, carboidratos e lipídios (a maior parte do material orgânico pertencente a esses grupos) podem-se distinguir quatro fases diferentes no processo global de conversão. MAUNOIR (1991) citado por BELLI (1995), propõe o esquema mostrado na figura 2 para a degradação anaeróbia da matéria orgânica.

Observa-se que é na fase acidogênica que ocorre a formação dos principais elementos responsáveis pelos maus odores, característica das condições anaeróbias. Esta fase é importante no processo de degradação da matéria orgânica para a geração máxima do gás metano como subproduto final e do equilíbrio bioquímico das reações.

O ácido acético é o principal elemento precursor do metano (inodoro), porém as características ambientais favorecem facilmente a formação de compostos de enxofre (ex: H_2S - mal odorante). A sua concentração na composição total da fase gasosa é pequena em comparação com o CH_4 e o CO_2 , mas, possui um limite de percepção olfativo de 0,0001 a 0,03 mg.N m^{-3} de ar. Desta forma haverá sempre a presença de compostos com estas características. Portanto, deve-se proporcionar a desodorização da fase gasosa quando se trata o esgoto sanitário por processos anaeróbios.



Onde:

- BHF – Bactéria Hidrolíticas Fermentativas
- BPOH – Bactérias Produtoras Obrigatórias
- BHA – Bactérias Homoacetogeneas
- MH – Metanogêneas Hidrolíticas
- MA – Metanogêneas Acetotrófilas

Figura 2: Esquema da Digestão Anaeróbia da Matéria Orgânica

Fonte: MANOIR (1991), citado por BELLI (1995).

3.6.1. Composição do biogás

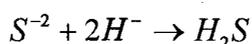
A produção de gases é um reflexo da atividade biológica anaeróbia que consome matéria orgânica, enxofre e nitrogênio encontrado nas águas residuárias. O biogás produzido em sistema anaeróbio possui 60 a 70% de metano (CH₄), 30 a 40% de CO₂ e 0,2 a 0,4 % de H₂S. O rendimento do biogás está relacionado com as condições

ambientais e operacionais como temperatura, pH, presença de nutrientes, ausência de materiais tóxicos, carga volumétrica e tempo de detenção.

A digestão anaeróbia mediante as várias rotas metabólicas dos microorganismos presentes, podem gerar diferentes gases, dependendo do substrato que é submetido ao tratamento. Os principais gases (em termo de porcentagem na decomposição do biogás) gerados são: metano (CH₄), gás carbônico (CO₂), gás amoníaco (NH₃), gás sulfídrico (H₂S), hidrogênio (H₂) e nitrogênio (N₂). Porém, há muitos outros gases ou substâncias voláteis, entre os quais se citam: etanol, propanol, butanol, acetona, éteres, mercaptanas, compostos com radical aromáticos, (CAMPOS & PAGLIUSIO, 1999).

Gás Sulfídrico (H₂S)

A produção de H₂S está ligada às condições de competições entre as bactérias metanogênicas e as sulfato-redutoras (BELLI, 1995). O ácido sulfídrico (H₂S), o mais comum dos gases odorantes encontrados no sistema de coleta e tratamento de águas residuárias, tem como característica um odor de ovo podre (tabela 3). O gás é altamente corrosivo, tóxico podendo ser letal a concentrações fortes (na ordem de 1000 ppm) (DEBRY, 1979). O H₂S resulta da redução de sulfato pelas bactérias em condições anaeróbias. O processo de formação do H₂S pode ser descrito por esta reação:



As espécies sulfuradas em equilíbrio no meio aquoso estão em função do pH (PASIUK-BRONIKOWSKA et al., 1992 citado por BELLI, 1995). Em condições de pH menores que 9,0 o ácido sulfídrico pode ser produzido pelos sólidos nas águas residuárias sob condições anaeróbias. Aumentando o pH para 9,0 ou mais, já que os biosólidos estão estabilizados, pode-se eliminar a emissão de H₂S (EPA, 2000).

Tabela 3: Característica dos principais compostos odorantes em estações de tratamento de Águas Residuárias.

Classe do composto	Composto	Peso Molecular	Fórmula Química	Característica dos odores	Limite Olfativo (mg/N m ³ ar)
Enxofre	Ácido Sulfídrico	34,1	H ₂ S	Ovo podre	0,0001 a 0,03
	Metilmercaptana	48,1	CH ₃ SH	Repolho, alho	0,0005 a 0,08
	Etilmercaptana	62,1	C ₂ H ₅ SH	Repolho deteriorado	0,0001 a 0,03
	Dimetilsulfeto	62,13	(CH ₃) ₂ S	Legumes deteriorados	0,0025 a 0,65
	Dietilsulfeto	90,2	(C ₂ H ₅) ₂ S	Etéreo	0,0045 a 0,31
	Dimetildissulfeto	94,2	(CH ₃) ₂ S ₂	Pútrido, nauseante	0,003 a 0,0014
Nitrogênio	Amônia	17	NH ₃	Picante, irritante	0,5 a 37
	Metilamina	31,05	CH ₃ NH ₂	Peixe em decomposição	0,0021
	Etilamina	45,08	C ₂ H ₅ NH ₂	Picante, amoniacal	0,05 a 0,83
	Dimetilamina	45,08	(CH ₃) ₂ NH	Peixe deteriorado	0,047 a 0,16
	Índol	117,5	C ₈ H ₆ NH	Fecal, nauseante	0,0006
	Escatol	131,5	C ₉ H ₈ NH	Fecal nauseante	0,0008 a 0,10
	Cadáverina	102,18	NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₂	Carne em decomposição	/
Ácidos	Acético	60,05	CH ₃ COOH	Vinagre	0,025 a 6,5
	Butírico	88,1	C ₃ H ₇ COOH	Manteiga rançosa	0,0004 a 3
	Valérico	102,13	C ₄ H ₉ COOH	Suor, transpiração	0,0008 a 1,3
Aldeídos & Cetonas	Formaldeído	30,03	HCHO	Ocre, sufocante	0,033 a 1,12
	Acetaldeído	44,05	CH ₃ CHO	Fruta, maçã	0,04 a 1,8
	Butiraldeído	72,1	C ₃ H ₇ CHO	Ranço	0,013 a 15
	Isovaleraldeído	86,13	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	Fruta, maçã	0,072
	Acetona	58,08	CH ₃ COCH ₃	Fruta doce	1,1 a 240

Fonte: MARTIN & LAFFORT, 1991.

Dimetil Dissulfeto, Dimetil Sulfeto e Mercaptana

Os compostos orgânicos de enxofre, dimetil dissulfeto e dimetil sulfeto (odor de legumes podres) tem sido associados a emissões na operação de compostagem dos biosólidos. Também tem sido medidas nos sólidos de esgoto, secagem, pelotização e digestão de gás. Em geral o dimetil dissulfeto é um subproduto químico, ou gerado através da degradação microbiana (anaeróbia) de proteínas (EPA, 2000).

As mercaptanas ou tiois é uma classe genérica de compostos orgânicos que contem uma única molécula de enxofre. A metil mercaptana é o mais comum tiol medido nas emissões dos biosólidos. O metil mercaptana tem um baixo limite de detecção de odor. Os ingredientes ativos do alho (propenil-2 sulfeto) e cebola (propanotiol) têm precursores que são similares as mercaptanas. Os brócolis deteriorados também produzem mercaptanas e dimetil dissulfeto

Amônia, Aminas, Índol e Escatol

A amônia é produzida por meio da ação das bactérias na uréia presente na urina, ou pela destilação a seco de substâncias contendo proteínas tais como ossos, chifres e couros (HOCKING, 1998).

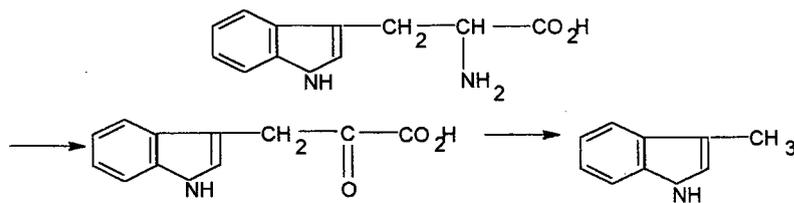


A outra parte provem da degradação biológica das proteínas e dos aminoácidos. A amônia pode ser produzida por hidrólise dos compostos orgânicos nitrogenados presentes nas redes coletoras de esgoto parado ao longo do tempo e quando as temperaturas estão elevadas (HARKNESS, 1980 citado por MARTIN & LAFFORT, 1991).

A amônia tem uma característica especial, é fácil de ser identificada no campo operacional. Em altas concentrações ela é tão intensa que mascara os odores provenientes de outros compostos, como exemplo, o grupo do enxofre. Na verdade, os compostos que contêm enxofre podem estar presentes, mas não são detectáveis pela alta concentração da amônia. Em pH maior que 8,0 a amônia é volatilizada (HOCKING, 1998).

A metilamina e a dimetilamina estão presentes em fracas concentrações na urina. As aminas são geralmente produtos do metabolismo bacteriano dos aminoácidos em anaerobiose (HARKNESS, 1980 citado por MARTIN & LAFFORT, 1991).

O indol e escatol apresentam um odor fecal nauseante, são formadas por fermentação anaeróbia a partir do ácido amino-triptofane:



Metano (CH_4)

Os substratos que conduzem a formação do metano são: CO_2 , H_2 , ácido acético e fórmico e etanol, porém, as duas principais vias de formação do metano são através da redução do dióxido de carbono e pela descarboxilização do ácido acético (CHERNICHARO, 1997).

Quando o processo de digestão é operado de maneira estável, a composição do biogás produzido é razoavelmente uniforme. Entretanto, a proporção de gás carbônico pode variar substancialmente em relação ao metano, dependendo das características do composto orgânico a ser degradado. No processo de digestão de esgotos domésticos as proporções típicas de metano e dióxido de carbono no biogás são: CH_4 : 70 a 80%; CO_2 : 20 a 30% (GOSMANN, 1997).

Ácidos Graxos Voláteis

Os ácidos graxos voláteis são formados como produtos intermediários, durante a degradação de carboidratos, proteínas e lipídeos. Os componentes mais importantes resultantes da decomposição química da matéria orgânica são os ácidos voláteis, fórmicos, acéticos e propiônico, butírico e, em menor quantidade, o valérico e o isovalérico. Estes ácidos graxos de baixo peso molecular são denominados ácidos voláteis e representam compostos intermediários, a partir dos quais a maior parte do metano é produzida, através da conversão pelas bactérias metanogênicas (CHERNICHARO, 1997).

Os mais importantes ácidos voláteis intermediários, precursores da formação do metano, são o acético e propiônico. O ácido acético representa normalmente cerca de 60% dos ácidos graxos voláteis (FOX & POHLAND, 1994 citado por BELLI, 1995).

Álcoois, Aldeídos, Cetonas e Ésteres

Os álcoois, aldeídos e cetonas, são às vezes responsáveis pelos incômodos olfativos em alguns casos particulares:

- Rejeitos industriais direto dos aldeídos que apresentam um odor frutífero agradável.
- Digestão anaeróbia de lodos ou de efluentes que favorecem a produção de ácidos graxos voláteis, aldeídos e cetonas.
- Tratamento térmico dos lodos ativados, após o processo da digestão anaeróbia provoca o despreendimento dos aldeídos formados precedentemente nos processos biológicos (MARTIN & LAFFORT, 1991).

SPOESTRA (1980), MONTALAHUC (1979) e MANOIR (1991) citado por BELLI (1995) retratam que, os álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres são apresentados em pequenas quantidades e podem resultar da degradação dos aminoácidos. A formação de etanol, isopropanol, butanol, acetaldeído e cetonas são produzidas a partir do ácido perúvico.

3.7. Características dos Odores

Os odores apresentam uma realidade extremamente subjetiva e indissociável ao nariz humano. Isto explica os poucos números de trabalhos publicados quando comparados a outros fatores ambientais, tais como: luminosidade, temperatura e ruídos, os quais são independentes da modalidade sensorial sendo mais facilmente analisados.

A avaliação dos odores presentes em um ambiente pode-se realizar através de testes analíticos ou sensoriais, conforme o esquema apresentado na figura 3 (ZURITA et al, 1999).

Para que os testes analíticos possam ser aplicados, torna-se necessário que a sensibilidade dos métodos empregados seja, no mínimo, igual ao limiar olfativo, que para muitas substâncias odoríferas, é extremamente baixo. Entretanto, os métodos analíticos, por mais sensíveis e precisos que sejam, não conseguem traduzir o sinergismo que ocorre nos diferentes tipos de odores, quando estes são gerados por misturas complexas de substâncias odoríferas. Assim, ao invés destes, são usados

métodos sensoriais baseados no sistema olfativo das pessoas, os “júris”. Estes métodos sensoriais são apropriados para monitorar os odores da fonte emissora, no ar ambiente, ou ambos (ZURITA et al, 1999).

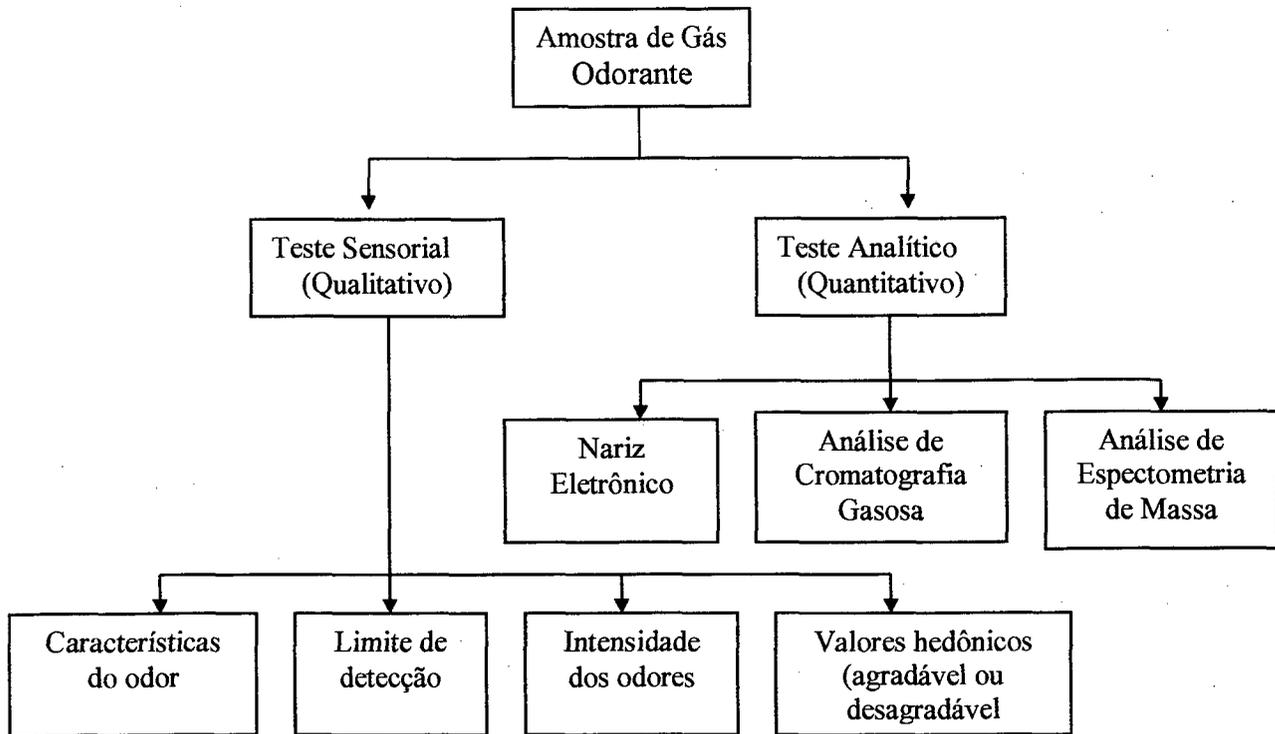


Figura 3: Tipos de Testes para a Avaliação dos Odores

Fonte: Adaptado de Zurita et. al, 1999

A avaliação sensorial dos odores envolve a descrição das características como também as medidas da intensidade, valores hedônicos (agradável ou desagradável), qualidade e limite de detecção.

3.7.1. Intensidade

A intensidade do odor é o poder de percepção da sensação odorante sendo proporcional à concentração do odor, devido a uma ou mais substâncias no ar (PROKOP, 1996).

MISSELBROOK et al., (1995) citado por BELLI (1996), retrata que a intensidade odorante é uma sensação relativa percebida através de um estímulo superior

ao limite de percepção. A intensidade é uma função crescente da concentração dos odores no ar respirado. É expressa em ppm e definida pelo modelo matemático da lei de Stevens:

$$\log I = b \log C + \log a$$

em que:

I = intensidade odorante da amostra

b = traduz o crescimento da intensidade odorante em função da concentração (valor entre 0,2 e 0,8).

C = concentração do odor ou do composto no ar analisado

a = constante de Stevens

A lei de Stevens é aplicada sobre os comportamentos fisiológicos que são utilizados igualmente nas outras modalidades sensoriais. Qualquer tipo de odor é caracterizado por uma curva que traçará a intensidade olfativa e sua concentração. Essa curva apresenta um patamar inodoro (intensidade nula), a montante está o patamar de saturação (Figura 4).

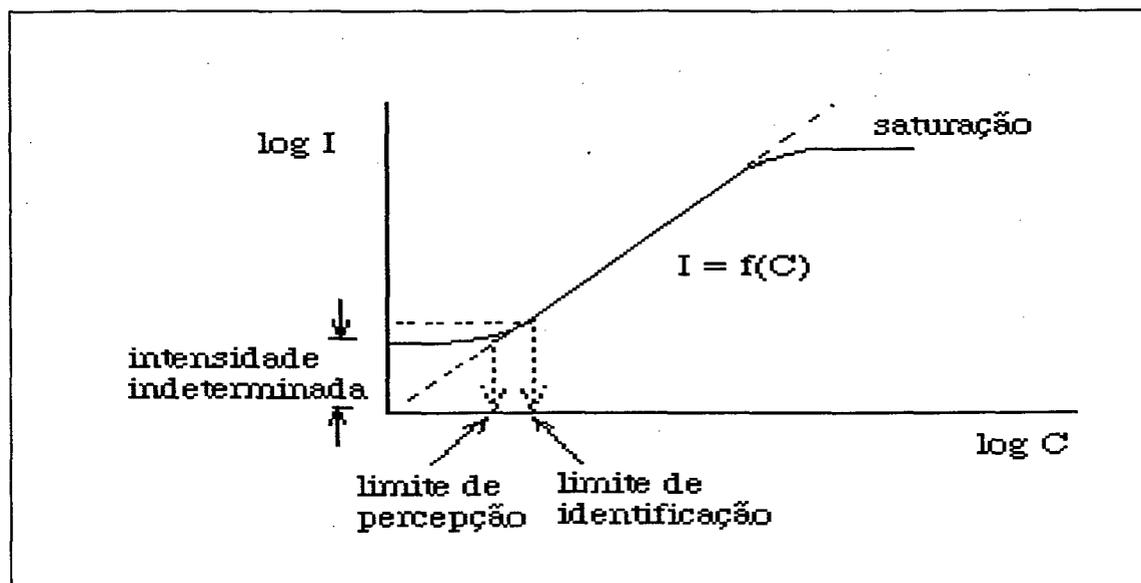


Figura 4: Representação gráfica da lei de Stevens

Fonte: BELLI (1996)

3.7.2. Percepção

A percepção ou detectabilidade do limite odorante é uma propriedade sensorial, tem como definição respostas fisiológicas ou psicológicas da concentração mínima resultante da estimulação do nariz humano. Este limite geralmente é avaliado por “júris”, que consiste de um grupo de pessoas treinadas. Este é o método mais comum utilizado na avaliação dos incômodos odoríferos. O resultado numérico, geralmente é expresso quando 50% dos júris percebem o odor. (PROKOP,1996)

3.7.3 Valores Hedônicos

Um odor pode ser agradável, desagradável, aceitável, insuportável e neutro, conforme apresentado na figura 5, sendo o julgamento totalmente subjetivo, variando de acordo com as substâncias e concentrações dadas (LE CLOIREC et al, 1991). Geralmente, as pessoas são homogêneas e constantes quanto ao julgamento dos valores hedônicos. A aceitabilidade é tipicamente um julgamento feito por uma pessoa específica, num contexto e situação específica com expectativas também específicas. Por exemplo, um odor agradável pode ser inaceitável se fizer parte de um problema de poluição do ar numa área residencial e tiver sua origem numa fábrica de perfumes, ao invés de um jardim de flores (ZURITA et al., 1999).

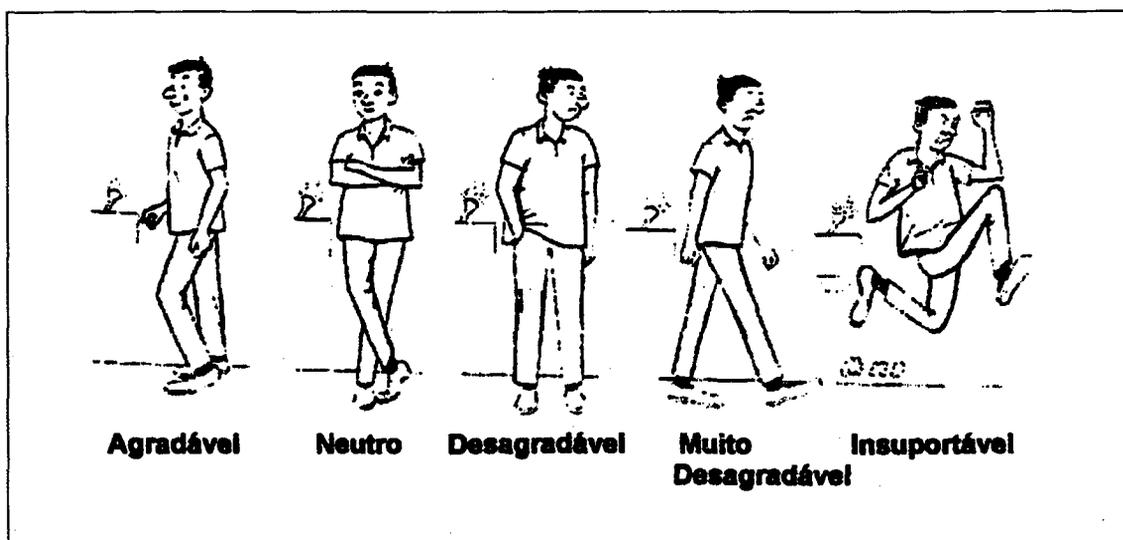


Figura 5: Escala em desenho para teste de odor

Fonte: ZURITA et al., 1999

3.7.4. Características

A característica de um odor é a propriedade que o define e diferencia de outros odores de intensidades semelhantes. Os odores são classificados tendo como base termos descritivos. A característica é avaliada por comparação com outros odores, diretamente ou através do uso de palavras descritivas, pois o primeiro reflexo de um indivíduo é de dar respostas do tipo hedônica ao invés de identifica-lo (PROKOP, 1996).

3.8. Avaliação dos Níveis Odoríferos

Os odores são extremamente subjetivos quanto a sua quantificação e qualificação. Quatro caminhos podem ser adotados no estudo das emissões odorantes (MARTIN & LAFFORT, 1991):

- Análise olfatométrica - utiliza o sistema olfativo do ser humano para uma apreciação global do odor;
- Medidas físico-químicas - são as análises clássicas para caracterização química da atmosfera;
- Avaliação da dispersão das emissões com maus odores na atmosfera através de modelo matemático do tipo Gaussiano, para regiões de grande escala.
- Nariz eletrônico

Estas ferramentas são complementares entre si, porém segundo JONES et al. (1992), em muitas situações somente a análise olfatométrica, em pontos estratégicos relativos às fontes, é eficiente para análise dos incômodos proveniente dos odores. Isto vem ocorrendo na Bélgica, França e Holanda, onde esta técnica é difundida para avaliação do conforto ambiental, tendo o princípio que somente o ser humano pode dizer se uma amostra gasosa é odorante ou não.

3.8.1. Olfatometria

A olfatometria (medida dos odores), está baseada na importância das mucosas olfativas, como os únicos captadores disponíveis na avaliação dos odores. Este método está fundamentado sobre bases científicas, podendo ser utilizado em proveito pelas indústrias, administradores de estações de tratamento de efluentes, comunidades e órgãos ambientais, na avaliação dos incômodos dos maus odores (BELLI, 1996).

Segundo PERRIN (1992), a olfatometria consiste em medir:

- A concentração da mistura odorante expressa em unidade de odor;
- A intensidade odorante de uma atmosfera, geralmente expressa em relação aos níveis de odores em uma escala de referência.

Estas determinações são obtidas, através das respostas verbais de um júri, constituído com representatividade da população, as quais estão presentes as diluições variáveis da atmosfera odorante estudada. A precisão dos resultados, sua coerência e reprodutibilidade dependem essencialmente da maneira como os júris são selecionados e treinados (MARTIN & LAFFORT, 1991).

Nas técnicas olfatométricas deve-se levar em conta os dados fisiológicos, a fim de que as conseqüentes faltas sejam minimizadas. Em particular para que uma medida olfatométrica possa ser considerada como válida é necessário considerar que as mucosas trabalhadas não estejam em condições de fadiga e de saturação. Da mesma forma a capacidade de percepção de um odor, varia notavelmente de um indivíduo a outro, uma operação estatística faz-se necessária (LE CLOIREC et al., 1991).

3.8.1.1. Definições Relativas a Olfatometria

- Júri

Para se fazer parte de um júri, as pessoas devem ser capazes de classificar corretamente a ordem de intensidade das soluções de 1-butanol ou de piridina. Os membros do júri devem ter entre 16 e 50 anos, apresentar sensibilidade olfativa e estarem familiarizados com o teste submetendo-se a um treinamento (LE CLOIREC et al, 1991).

De acordo com a norma francesa AFNOR X 43 101 é recomendável utilizar:

- 16 pessoas para se obter um valor representativo do valor limite de percepção;
- 8 pessoas na maioria das análises;
- 4 pessoas para as medidas comparativas.

Quanto maior o número de júris, melhor será a precisão dos resultados.

- Gás inodoro:

É um gás que é comumente julgado inodoro por todos os membros constituintes de um júri. É necessário observar, que em razão do fenômeno de adaptação, é provado a dificuldade de se notar a diferença entre um gás realmente inodoro e um gás fracamente odorante, ao qual será totalmente adaptado (LE CLOIREC et al, 1991).

- Concentração do odor:

É expresso em unidades de odor por metro cúbico (UO/m³). Corresponde ao número de diluições necessárias para atender o limite de detecção .

- Fator de diluição ao limite de detecção olfativa, K₅₀:

É uma propriedade sensorial, correspondendo à concentração de moléculas odoríferas no ar, na qual a probabilidade de percepção (detecção), por um grupo de júris, constituídos por um número específico de indivíduos, é de 50%, ou seja, 50% dos indivíduos identificam corretamente o odor. Pode ser determinada para um composto puro ou para uma mistura de compostos (BELLI & LISBOA, 1998). O princípio no qual o fator de detecção olfativa é determinado está representada pela figura 6, conforme as recomendações da norma AFNOR NF 43-101. O fator de diluição é expresso por:

$$K_{50} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2}$$

em que:

K₅₀ – fator de diluição;

Q₁ - vazão do gás inodora;

Q₂ – vazão do gás odorífero.

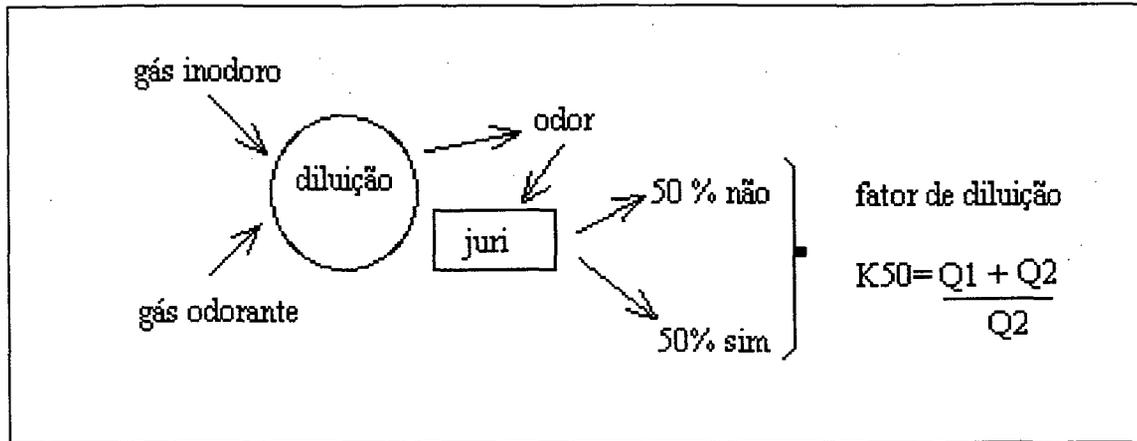


Figura 6: Determinação do fator de diluição para o limite de detecção olfativo (K_{50}).

Fonte: BELLI FILHO, 1995

A olfatométrica inclui medidas técnicas que permitem a determinação da diluição do limite de detecção de uma mistura gasosa e a determinação da intensidade dos odores. Por ser uma medida psicofísica, sofre limitações pelo fato que o nariz humano é essencialmente um instrumento qualitativo, permitindo obter as medidas quantitativas somente com o uso de instrumentos suplementares. Desta forma a olfatométrica nos permite sentir e converter em números de escalas e unidades que são fixadas. Geralmente, utiliza-se o n-butanol e a piridina, compostos com as concentrações padrões expressas em ppm. Porém, para compostos com altas concentrações o uso do olfatômetro ou do nariz eletrônico é recomendável.

3.8.2. Nariz eletrônico

O termo ou o conceito foi enunciado pela primeira vez em 1923 por Jean Henry Fabre, o aparelho era denominado como radiografo de odores (MARTIN & LAFFORT, 1991). As pesquisas de um aparelho susceptíveis a associar um odor a um sinal mensurável vêm ocorrendo há mais de trinta anos, o termo “nariz eletrônico” ficou difundido há menos de dez anos (HERMIA, 1997).

O nariz eletrônico é definido como um sistema composto da união de detectores grosseiramente definidos como sensores químicos e de um meio de interpretação dos

sinais, sob a forma de impressões digitais. Isto se torna possível com o auxílio dos equipamentos de informática (HERMIA, 1997).

O sistema do sensor consiste de uma ordem de sensores desenvolvidos utilizando-se uma série de materiais, incluindo os óxidos de metais, polímeros, ondas acústicas na superfície do detector, metais catalíticos e fibras óticas, que poderão ser utilizados em várias aplicações, como as indústrias de cosméticos e perfumarias, e principalmente, nas indústrias de alimentos, podendo ainda ser utilizado no controle da poluição olfativa no meio ambiente e na medicina (HODGINS & SIMMONDS, 1995 citado por STUETZ et al, 1999).

O uso do nariz eletrônico tem sido limitado para efetuar medidas de odores no meio ambiente. HOBBS et al (1995), mostra que o nariz eletrônico é capaz de discriminar os dejetos de gado, suínos e galinhas, mas apresenta uma baixa sensibilidade quando comparado ao nariz humano.

Os critérios de qualidade do nariz eletrônico, a exemplo de outros aparelhos de análises, devem gerar resultados reprodutíveis, seletivos, sensíveis e apresentarem um longo tempo de vida útil. Todos os fatores são intrinsecamente importantes, entretanto o mais importante é o primeiro citado, a reprodutibilidade do resultado o qual é determinante. Quanto à sensibilidade do aparelho, o mesmo deve atender aos mesmos limites de sensibilidade do nariz humano, que pode estar abaixo do ppb (HERMIA, 1997).

3.8.3 - Olfatômetros

O olfatômetro é um aparelho que permite a diluição de uma mistura odorante com um gás inodoro. As amostras diluídas são apresentadas a um júri de pessoas, a fim de se determinar o limite de percepção (HANGARTNER et al, 1988).

Segundo MINER (1995) e LE CLOIREC et al (1991), alguns requisitos são necessários na determinação da amostra pelo olfatômetro:

- A taxa de diluição da amostra deve ser variável de 10 a 10.000 vezes.
- Na saída do olfatômetro, a velocidade da respiração não deve ultrapassar de 1,2 m³/h (0,33 l/s), na inalação da amostra a velocidade não deve variar de 2 m³/h (0,56

l/s). O diâmetro de saída do gás deve ser suficientemente baixo a fim de não causar distúrbios na sensação.

- O olfatômetro deve ter um “designer” que facilite a limpeza por ocasião de uma eventual contaminação.
- A natureza dos materiais que estão em contato com a amostra não deve propiciar reações de adsorção. Um dos materiais mais utilizados é o teflon.
- A vazão de saída no olfatômetro está na ordem de $2\text{m}^3/\text{h}$.

3.8.4. Avaliação Química – Amostragem e Análise

Uma alternativa a olfatometria para a quantificação do odor é a análise química. O processo analítico pode ser efetuado seja por qualificação ou quantificação da família do produto ou pela determinação dos produtos específicos.

3.8.4.1. Amostragem com concentração e sem concentração.

Segundo VIGNERON (1991), a amostragem requer precauções peculiares. Vários métodos estão disponíveis à escolha de uma técnica de amostragem, geralmente baseia-se nos custos financeiros a partir do preço e um certo número de parâmetros, tais como:

- Integridade dos gases e vapores coletados;
- Adaptação do processo de amostragem à técnica analítica;
- Estabilidade dos gases e vapores sem que haja perda nas paredes do sistema de amostragem;

Amostragem sem concentração

A amostragem sem concentração utiliza sacolas plásticas, frascos de vidros e “containers” metálicos, estes amostradores são empregados quando a análise direta do gás é possível.

As sacolas plásticas

Os materiais geralmente utilizados na confecção das sacolas são o teflon, mylar, tedlar, etc. A coleta dos gases é feita através do intermédio de uma válvula que é fixa na sacola a qual aspira o gás com o auxílio de uma bomba. As sacolas adaptam-se bem as coletas dos gases uma vez que a adsorção pelas suas paredes é muito baixa. A reutilização das sacolas é possível desde que haja uma limpeza com ar puro verificando-se a ausência dos compostos residuais (VIGNERON, 1991).

Os frascos de vidro

Os frascos de vidro são geralmente munidos de dois registros, sendo geralmente preenchidos pelo método de aspiração ou por depressão. O volume varia de 0,25 a 3 litros. São geralmente utilizados nas coletas dos gases inertes, não sendo recomendados para os gases reativos como é o caso do H₂S (LE CLOIREC et al, 1991).

Os containers metálicos

Quanto ao container metálico, geralmente são de ácido inox, sendo muito utilizados na coleta dos gases inertes. O volume varia de 1 a mais de 30 litros. Apresentam uma excelente estabilidade (mais de semanas) ao armazenamento dos gases hidrocarbonetos, mesmo a concentrações inferiores a 25 ppb (LE CLOIREC et al, 1991)

Amostragem com concentração

A amostragem com concentração é realizada através dos métodos de absorção e adsorção dos compostos odorantes presentes no efluente gasoso.

Amostragem em meio sólido - Adsorção

A técnica de adsorção consiste em fazer passar um volume conhecido de gás por um tubo contendo um adsorvente, esse volume depende da concentração dos poluentes no gás (MARTIN & LAFFORT, 1991).

Um grande número de adsorventes estão atualmente disponível, entre os quais: o carvão ativado, sílica gel, alumínio ativado e polímeros porosos sintéticos. A sílica gel e

o carvão ativado são os adsorventes mais utilizados. Estes materiais adsorvem uma grande variedade de compostos e apresentam a vantagem de serem estáveis desde a amostragem até a estocagem. A tabela 4 apresenta alguns adsorventes e suas utilizações para os compostos ou a família dos compostos (LE CLOIREC et al, 1991).

Tabela 4: Substâncias adsorventes e suas utilizações

Compostos ou família odorantes	Adsorventes
Ácidos orgânicos	Carbotrap, XAD, Tenax
Compostos orgânicos	Carvão ativado
Amônia	Na ₂ CO ₃ 5% sobre Chromosorb
Aminas	Sílica gel ativada
Álcool	Sílica gel ativada
Mercaptanas e polienxofres	Carvão ativado ou Tenax
Formaldeído, Acroleína	2-hidroximetil – piridina em supelpack 20N
Gazes dos escamentos	Sílica gel

Fonte: LE CLOIREC et. al., 1991.

As técnicas de desorção são utilizadas nas análises dos compostos de enxofre. Atualmente as técnicas de desorção térmica são as mais utilizadas. Esta técnica submete o adsorvente a um choque térmico rápido de 10 a 15 segundos permitindo uma liberação completa dos compostos capturados. A temperatura é de 250° C aproximadamente. A transferência do composto é efetuada através da corrente de gás inerte (hélio) que permite a injeção total dos gases adsorvidos no cromatógrafo gasoso (LE CLOIREC et al, 1991).

Amostragem em meio líquido – Absorção

A técnica de absorção consiste na fixação seletiva dos compostos ou a família dos compostos, dosada sob a forma de uma solução ou um precipitado que posteriormente serão analisados (MARTIN & LAFFORT, 1991).

As soluções absorventes devem permitir uma captura rápida e integral dos gases a serem analisados. O volume de solução varia de 5 a 200 ml. A vazão do gás absorvido

é da ordem de 100 l/h durante o borbulhamento. As soluções absorventes são escolhidas em função da natureza dos compostos capturados e dos tipos de análise a serem feitas. A tabela 5 mostra os produtos odorantes e as soluções absorventes necessárias na captura dos gases (LE CLOIREC et al., 1991).

Tabela 5: Soluções absorvíveis por compostos odorantes.

Gases a serem capturados	Soluções Absorventes
SO ₂	H ₂ O ₂
NH ₃	HCl 0,1 N ou H ₃ BO ₃ 0,5%
Aminas	HCl 0,1 N
Aldeídos e Cetonas	NaHSO ₃ 4%
H ₂ S e Mercaptanas	HgCl ₂ 4%, Acetato de Zn

Fonte: LE CLOIREC et. al., 1991.

Esta técnica constitui de uma série de frascos de vidro, preenchidos com as soluções indicadas na captura dos gases. A solução de ácido clorídrico permite a captura da amônia e das aminas, o bissulfito de sódio captura os aldeídos e cetonas. O cloreto de mercúrio e o acetato de zinco capturam o gás sulfídrico e as mercaptanas.

3.8.4.2. Análise Química

Uma vez completada a fase de amostragem dos gases odorantes, com ou sem concentração, procede-se a análise qualitativa e quantitativa das moléculas odorantes. A tabela 6 mostra um resumo dos métodos analíticos utilizados nas análises dos compostos ou da família dos compostos.

Tabela 6: Método de análise dos compostos

Compostos ou Família dos compostos	Métodos	Observações
H ₂ S	Iodométrica, Gravimétrica Colorimétrica e CG	-
Mercaptanas	Gravimétrica CG/SM	Quantificação global Detecção fotometria de chama
SO ₂	Volumétrica CG/SM	Acidez Detecção fotometria de chama
NH ₃	Volumétrica CG/SM	Interferências possíveis
Aminas	Volumétrica CG/SM	Quantificação global Detecção ionização de chama
Aldeídos - Cetonas Álcoois	CG/SM CG/SM	Detecção ionização de chama Interferências possíveis com as aminas e os aldeídos.

Fonte: MARTIN & LAFFORT, 1991

Análise Gravimétrica

Este método é principalmente utilizado para dosar o gás sulfídrico e as mercaptanas através do borbulhamento e precipitação do cloreto de mercúrio, sendo este quantificado sob a forma de H₂S (MARIS et al., 1994).

Análise Volumétrica

Em efluentes que contêm H₂S ou SO₂ utiliza-se o método de Reich que consiste em medir o volume do gás necessário para descolorir uma solução de iodo (GUÉRIN, 1981 citado por MARTIN & LAFFORT, 1991). Nos casos específicos de SO₂ determina-se o índice de poluição gasosa ácida transformando o SO₂ em H₂SO₄ em soluções de água oxigenada; a acidez é medida através de uma solução de borato de

sódio. Para os compostos nitrogenados (aminas e amônia) as soluções de borbulhamento em HCl podem ser medidas pelo método Kjeldhal (MARTIN & LAFFORT, 1991).

Análise Colorimétrica ou por Absorção do Infra Vermelho

A análise colorimétrica é utilizada somente para os compostos em solução líquida, como é o caso da NH_3 capturada em HCl (Norma da AFNOR NF T 90-015). No caso do H_2S mede-se o tempo para colorir o papel impregnado de acetato de chumbo (GUÉRIN, 1981 citado por MARTIN & LAFFORT, 1991). Na análise colorimétrica utiliza-se tubos preenchidos com diversos reagentes específicos que reagem com a família do composto odorante. No momento da passagem da corrente de gás, uma reação colorimétrica é produzida. Esta reação é uma referência da concentração do poluente no gás (LE CLOIREC et al., 1991).

Cromatografia Gasosa

A característica volátil dos compostos odorantes faz com que a cromatografia gasosa seja a melhor técnica para a qualificação e quantificação dos odores.

Quando as misturas odorantes são complexas, utiliza-se a coluna capilar com detector por ionização de chama para os solventes (álcoois), cetonas e aldeídos. A fotometria de chama é utilizada para detectar os compostos de enxofre. O detector de nitrogênio-fósforo detecta os compostos das aminas e amônia (MARTIN & LAFFORT, 1991).

É necessário notar que a cromatografia gasosa – espectrometria de massa não são suficientes para a análise dos compostos químicos presentes no ar responsáveis pelos odores. Essa identificação das moléculas odorantes necessita da associação das mucosas olfativas humanas e as técnicas instrumentais clássicas. A união direta da cromatografia gasosa, espectrometria de massa e a olfatometria permitem a identificação de um odor, ou de uma mistura de odores até as concentrações na ordem de ppb, ou até mesmo na fração de ppb (LE CLOIREC et al., 1991).

3.9. Processo Biológico de Tratamento de Gases

As emissões gasosas mal odorantes constituídas de compostos de nitrogênio, enxofre, solventes e outros compostos orgânicos voláteis (COVs) podem ser tratados por diversos processos físico, químico e biológico. Entre estes se destacam: absorção por oxidantes, combustão, adsorção, biodesodorização (tratamento biológico dos maus odores).

Na biodesodorização são empregados biofiltros (meio suporte: turfa, composto orgânico ou solo), biolavagem e biopercolação, SCHOLTENS & DEMMERS (1990); MARTIN & LAFFORT (1991).

O princípio do tratamento biológico de gases data da década de 20, sendo a primeira patente feita em 1941. A primeira realização em escala industrial data de 1953. Logo depois, a biodesodorização teve um grande desenvolvimento devido às preocupações quanto aos crescentes problemas de poluição e seus incômodos (FANLO, 1994).

A biodesodorização de gás mal odorante implica no contato da biomassa e do substrato a ser tratado. Os tratamentos biológicos dos compostos gasosos são realizados através de microrganismos e enzimas para oxidar a matéria orgânica, parcialmente ou totalmente até a produção de água e gás carbono. A biodegradação exige a presença de matéria carbonácea, oxigênio, derivados de nitrogênio, enxofre e de fósforo. Os compostos para degradar são, geralmente, pouco concentrados e são moderadamente hidrossolúveis e adsorvidos (KOWAL, 1993).

3.9.1. Degradação do Substrato

O princípio que conduz a utilização dos microrganismos ao limite do sistema de tratamento, baseia-se nas propriedades e potencialidades dos microrganismos a degradarem os compostos presentes no gás, que serão orgânicos ou não (LE CLOIREC et al., 1991).

No caso do tratamento biológico do gás, a degradação biológica permite a transformação dos compostos (orgânicos ou minerais) odorantes e tóxicos, em compostos inodoros e atóxicos. Os microrganismos (a maioria bactérias, mofos, leveduras ou algas microscópicas) utilizam os compostos orgânicos como fonte de

carbono para sua biosíntese, e como fonte de energia para a degradação do substrato (LE CLOIREC et al., 1991).

A biomassa de depuração é fixada sobre o suporte ou dispersa na água sob a forma de flocos. O suporte pode ser constituído de material orgânico natural (turfa, composto orgânico, poliestireno, lodo desidratado das ETEs) ou inorgânico (pozolana, argila, zeolita) (MARTIN & LAFFORT, 1991).

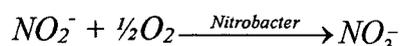
O princípio de depuração consiste na disposição de uma biomassa rica em bactérias autotróficas, responsáveis pela oxidação do H₂S e a nitrificação. Segundo METCALF & EDDY (1977), a amônia é convertida por via aeróbia na forma de NO₃⁻ (nitrato), ocorrendo a nitrificação. A figura 7 é uma síntese da transformação dos compostos de H₂S e NH₃ pelos microorganismos (BONNIN et al., 1993).

Na nitrificação, o nitrogênio está sob a forma de íon amônio, que se converte a nitrato e posteriormente a nitrato mediante a ação das bactérias nitrificantes autotróficas, como se resume nas seguintes reações:

Fase 1:



Fase 2:



Reação da energia total:



Contrariamente ao nitrogênio, o enxofre é pouco utilizado pelas bactérias, a eliminação dos compostos sulfurados é realizada por meio de transformações quimiototróficas, através dos microorganismos sulfo-oxidantes, tais quais os *Thiobacillus* (LEMASLE & MARTIN, 1992).

O H₂S é oxidado pelas bactérias do gênero *Thiobacillus*, transformando-se em S₂O₃, SO₄²⁻ e S orgânico. Na presença de nitrato pode ser que haja a oxidação do H₂S

pelos *Thiobacillus* desnitrificantes, utilizando-se os nitratos como fonte de oxigênio com liberação de N₂, e formação de S orgânico e SO₄ (NISHIMURA & YODA, 1997).

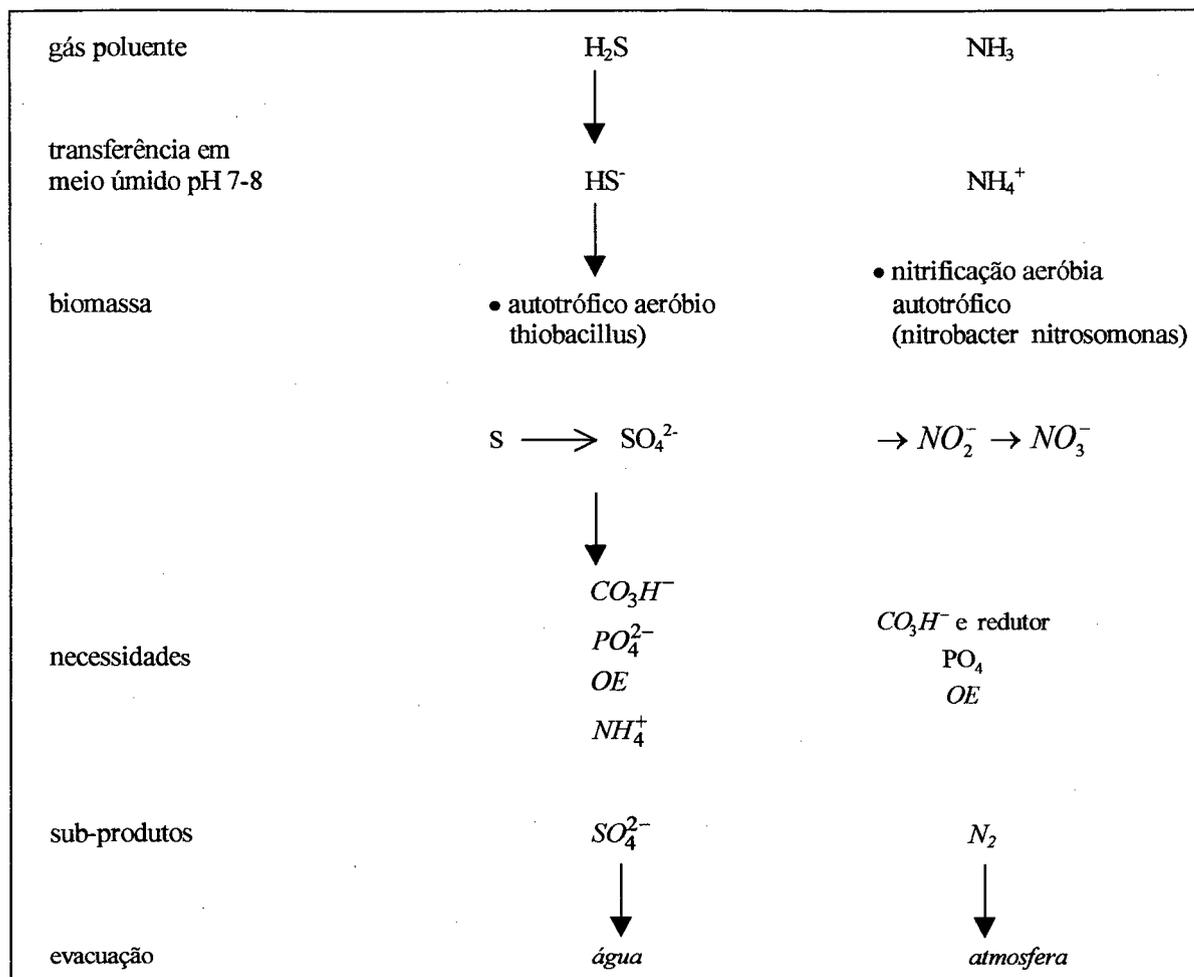


Figura 7: Mecanismos Biológicos para eliminar H₂S e NH₃

Fonte: Adaptado de BONNIN et al, 1993.

3.9.1.1. Taxa de degradação biológica

Os fenômenos microbiológicos são caracterizados pela velocidade no processo de oxidação. A grande variedade dos substratos (poluentes) é o objeto de uma biodegradação através da heterogeneidade microbiana (microflora) para o tratamento do gás (LE CLOIREC et al., 1991).

A modelização dos processos biológicos se aplica aos princípios de evolução da massa biológica e do esgotamento dos substratos de concentração (MIGAUD, 1996):

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_0 - d) X \quad (1)$$

em que:

μ_0 : taxa de crescimento máximo

d : taxa de mortalidade dos microorganismos

X : concentração na biomassa

e,

$$R_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{\mu_i}{Y_i} X \quad (2)$$

em que:

R : velocidade de degradação do substrato

Y : rendimento celular

Se os diferentes nutrientes servem a biomassa, a taxa de crescimento depende de sua concentração e de sua constante associada (modelo de Monod):

$$\mu_i = \mu_{0i} \times \frac{C_i}{C_i + K_{si}} \quad (3)$$

μ : taxa de crescimento

C_i : concentração do poluente no líquido

K_s : constante de Monod

ou

$$R_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{\mu_{0i}}{Y_i} \times X \times \frac{C_i}{C_i + K_{si}} \quad (4)$$

As constantes K_i são específicas a quaisquer substratos. Comparadas às concentrações dos poluentes solubilizados os valores são frequentemente fracos. Para os substratos carbonatos os K_{si} variam de 1 a 10 mg/m³ e para os oxigenados a constante de Monod vale 0,1g/m³.

Para um único poluente, com concentração C e constante K_s , a velocidade de biodegradação do substrato é descrita como:

$$R = -\frac{dC}{dt} = \frac{\mu_0}{Y} \times X \times \frac{C}{K_s + C} \quad (5)$$

Três casos distintos são analisados de acordo com os regimes da concentração (C) no substrato:

1. Quando a concentração no substrato, não for limitante, ou seja, $C \gg K_s$, tem-se:

$$R = -\frac{dC}{dt} = \frac{\mu_0}{Y} \times X = k_0 \quad (6)$$

em que:

k_0 : constante de velocidade

Geralmente, para as concentrações significativas em poluentes gasosos solúveis, a quaisquer dezenas de miligramas a concentração em substratos na fase líquida de um bioreator será superior a constante de Monod e as taxas de crescimento serão independentes das concentrações no substrato.

A reação da cinética de biodegradação neste caso é de ordem 0 (k_0 : constante de velocidade de ordem 0). A integração da equação (6) tem-se:

$$C = C_0 - k_0 \times t \quad (7)$$

em que:

t : tempo

2. Se a concentração no substrato é limitante ao crescimento, ou seja $C \ll K_s$, a velocidade de declínio (morte) segue a lei de ordem 1 em relação ao substrato ($k_1 = \frac{k_0}{K_s}$: constante de velocidade de ordem 1):

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 \times C \quad (8)$$

Com a integração da equação (8) tem-se:

$$C = C_0 \times \exp(-k_1 \times t) \quad (9)$$

3. A concentração (C) em substrato e a constante (K_s) associada são da mesma ordem de grandeza, ou seja, $C \approx K_s$.

3.9.2. Tipos de Reatores Biológicos

As técnicas de tratamento biológico distinguem-se em três famílias, conforme as características móveis ou estáticas da fase aquosa e da biomassa (células livres ou imobilizadas sobre o suporte): a lavagem biológica, os leitos bacterianos e os biofiltros.

3.9.2.1. Lavador Biológico

A lavagem biológica do gás é análoga ao princípio de lavagem química. Independente das variantes operacionais, os dois processos utilizam os mesmos parâmetros clássicos: solubilidade, coeficiente de partição, temperatura, pH, tempo de contato, etc. A lavagem do gás seguida de uma biodepuração conduz ao processo dito de biolavagem. Neste processo, os gases são extraídos com água que os transporta aos microorganismos, adaptados ao meio líquido (LE CLOIREC et al, 1991).

Segundo FANLO (1994), a lavagem biológica apresenta duas etapas distintas:

- Uma etapa de absorção, geralmente realizada em uma coluna de transferência de gás-líquido.
- Uma etapa de recuperação dos compostos absorvidos e solúveis na água, que serão degradados através da oxidação biológica ao nível do tanque de ativação, gerando a biomassa e/ou produtos de oxidação biológica. Um exemplo de lavagem biológica é apresentado na figura 8.

Os biolavadores são constituídos de três elementos: uma coluna de transferência gás-líquido ou absorvente, um tanque de lodos ativados (fermentadora ou recuperadora) na qual se produz a degradação biológica dos poluentes solubilizados em meio mais ou menos ventilado e, um decantador que permite a separação da biomassa e do líquido recirculado (MIGAUD, 1996).

O uso do biolavador com adição de lodo ativado é limitado quando empregado no tratamento de gases solúveis, fracamente tóxicos com vazões baixas e relativamente constantes (baixo poder de tamponamento na fase aquosa). Uma solução recente consiste em adicionar na mistura água/lodo ativado, um solvente orgânico ou mineral (óleos siliconados e hidrocarbonetos superiores) no ponto de ebulição, permitindo

melhorar a transferência de massa gás-liquido graças à capacidade de absorção dos poluentes superiores a essa fase aquosa (KOWAL, 1993).

Os lavadores biológicos são pouco utilizados a nível industrial, porém, as razões que levam a escolha desta técnica são as baixas perdas de carga, a capacidade de absorção às flutuações de vazão ou à concentração dos compostos hidrossolúveis e a facilidade do controle dos parâmetros tais quais o pH e a densidade celular.

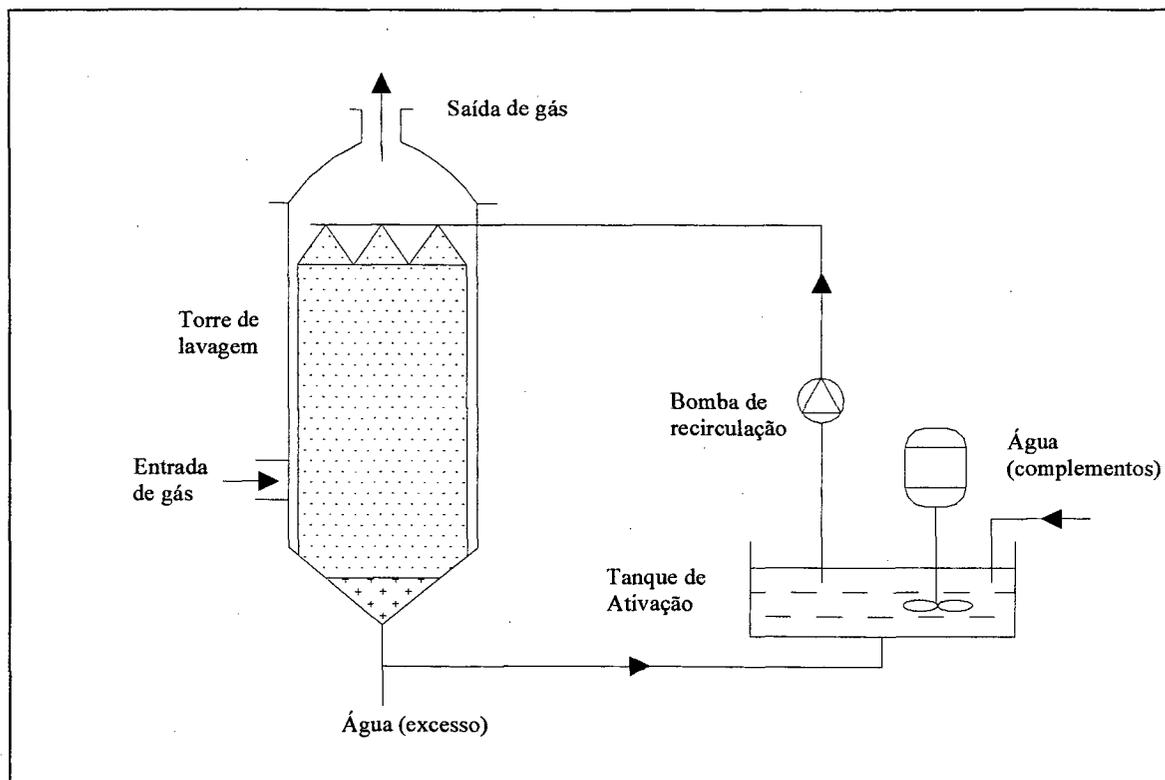


Figura 8: Esquema de um lavador biológico Fonte: KOWAL, 1993.

3.9.2.2. Leito Bacteriano

O leito bacteriano (ou os biopercoladores) utilizado no tratamento de águas ou gás (figura 9) consiste em utilizar a propriedade de inúmeros microorganismos a serem adsorvidos e fixos sobre os elementos de preenchimento (anéis de Rasching) ou sobre os suportes estruturados (placas onduladas) constituído de materiais inertes (vidros, plásticos, cerâmicos). Após a sementeira, o biofilme se desenvolve na superfície do suporte no decorrer do funcionamento do leito, podendo ter vários milímetros de densidade (LE CLOIREC et al, 1991).

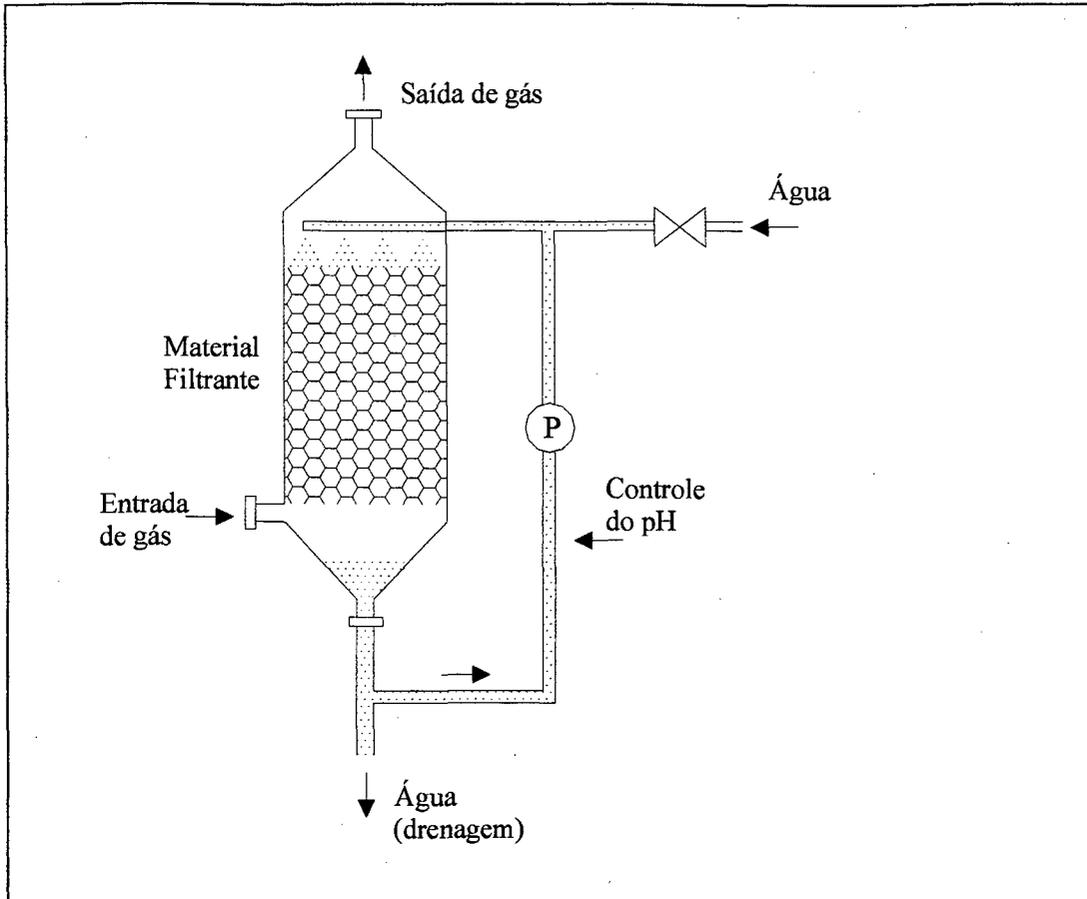


Figura 9: Esquema de um Leito Bacteriano

Fonte: LE CLOIREC et al, 1991

A escolha do material suporte é influenciada pelas preocupações em otimizar a depuração, reduzir a manutenção e o consumo energético. A escolha está em função da natureza, estrutura, tempo de vida, porosidade, área específica, estabilidade química e capacidade de reter água (MIGAUD, 1996).

No material suporte é semeada a cepa específica dos microorganismos. As partículas dos materiais são, neste caso, revestidas de uma camada biológica úmida de vários micrometros do dito “biofilme” (MIGAUD, 1996).

Entretanto, o crescimento do biofilme ocorre de acordo com a natureza da microfauna e das moléculas a serem tratadas, correndo-se o risco de colmatagem. Esse risco é contornado através de uma simples decantação da biomassa, que é em parte arrastada pela fase líquida na recirculação, regulando o pH e a temperatura para o aquecimento se necessário (KOWAL, 1993).

O leito bacteriano tem como vantagem oferecer uma grande facilidade no controle do pH e da temperatura e na eliminação contínua dos produtos de neutralização que podem inibir a formação do biofilme (FANLO, 1994).

As aplicações industriais do leito bacteriano no tratamento dos efluentes gasosos não são ainda muito encontradas. Entretanto, os estudos em escala piloto já realizados ou que estão ainda em andamento, mostram resultados interessantes quanto às aplicações (LE CLOIREC, 1998).

3.9.2.3. Biofiltração

O primeiro biofiltro foi instalado na Genebra-Villete em 1964 com a finalidade de tratar os gases de usina de compostagem. O material filtrante utilizado foi o solo, seguindo o modelo utilizado em um experimento nos Estados Unidos na remoção de H₂S e mercaptanas (FISCHER & BARDTKE, 1984).

Em 1966, na Europa, o composto foi utilizado pela primeira vez como material filtrante na desodorização dos gases em uma usina de compostagem em Duisburg. A utilização do biofiltro no setor agrícola teve um ótimo desenvolvimento, principalmente, nos setores de armazenagem, indústrias agro-alimentares e nas indústrias de tabaco (MARTIN & LAFFORT, 1991).

Em 1972, foi publicada a primeira tese com o tema biofiltração, nesta publicação havia experimentos básicos relatando sobre mais de 100 biofiltros, com áreas que variavam entre 10 e 1.000 m², utilizados na Alemanha. A vazão de gás tratada variava de 1.000 a 30.000 m³/h (LE CLOIREC et al., 1991).

Geralmente, o processo da biofiltração (figura 10 e 11) consiste em fazer passar os efluentes gasosos a serem tratados através de um suporte sólido de origem natural, no qual os compostos mal odorantes são absorvidos e serve de substrato ao crescimento de uma microflora especializada (TURGEON et al, 1997).

Os biofiltros podem ser constituídos de material orgânico seminatural (turfa, composto orgânico, poliestirenos, lodo desidratado de estações de tratamento de efluentes) ou inorgânico (pozolana, argila, zeolita) MARTIN e LAFFORT (1991). O meio filtrante deve ser úmido (50 - 80%) e possuir condições de funcionar como suporte bacteriano.

Um biofiltro consiste de um recipiente de material orgânico, povoado de microorganismos, através dos quais os gases odoríferos são passados, geralmente através de um fluxo descendente. O efluente gasoso pode ser pré-umidificado, mantendo a mistura adequada no leito orgânico. Alternativamente ou, além disso, a água pode ser aspergida em cima da superfície do leito. Esta água pode conter nutriente necessário ao crescimento dos microorganismos (MCNEVIM & BARFORD, 2000).

Os contaminantes odoríferos são transferidos do meio gasoso para o meio aquoso, onde uma bio-camada (biofilme) cerca as partículas orgânicas no leito. Os contaminantes são então aerobicamente degradados em vários produtos finais ou incorporados na biomassa. O produto final dependerá da natureza dos contaminantes. A biofiltração aumenta o processo natural de biorremediação, onde os contaminantes na atmosfera são degradados pelos microorganismos nos solos, após uma difusão nos poros dos solos. Um biofiltro bem projetado promove um contato melhorado entre as partículas orgânicas e o ar contendo os contaminantes. A distinção entre a cobertura orgânica e o filme aquoso é ainda obscuro, porém, estes são freqüentemente e coletivamente chamados de biofilme (MCNEVIM & BARFORD, 2000).

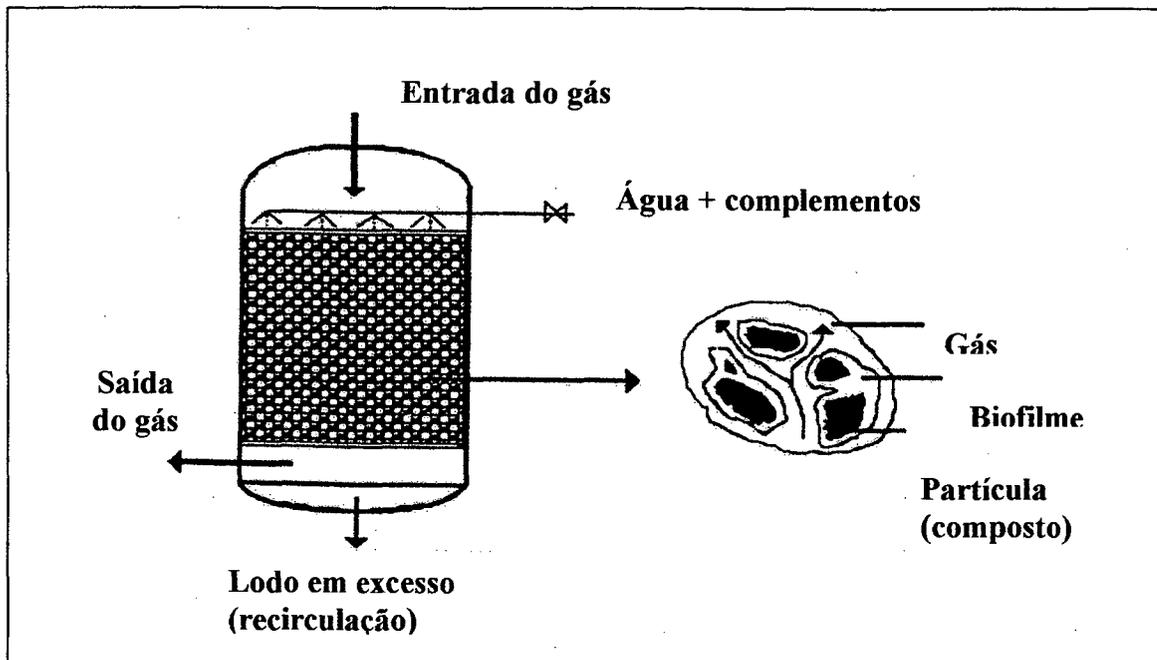


Figura 10: Esquema de um biofiltro

Fonte: KOWAL, 1993.

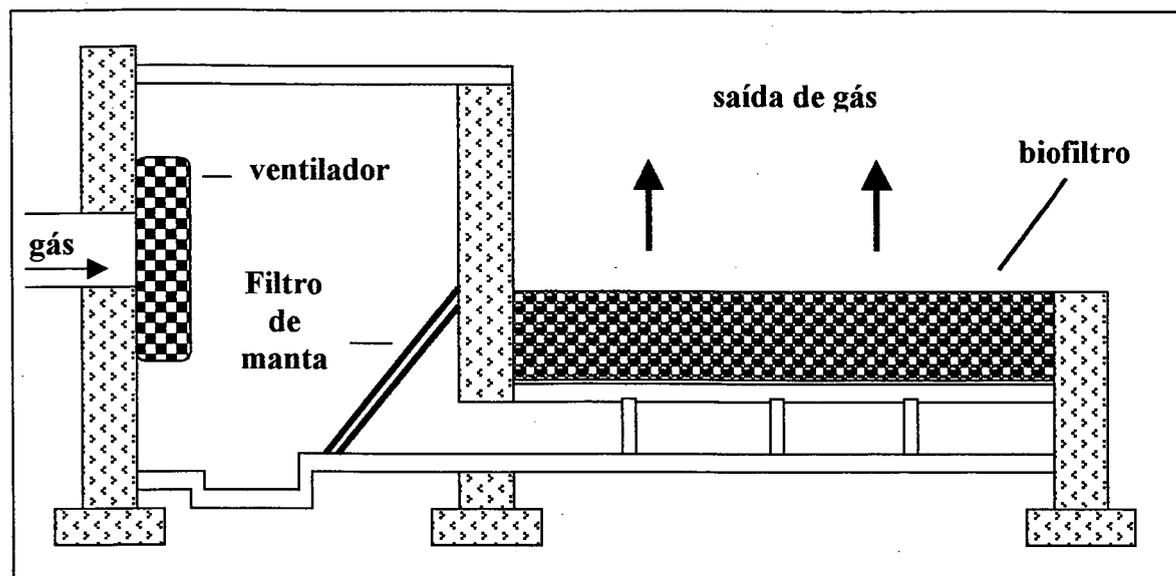


Figura 11: Esquema de um biofiltro “aberto”.

Fonte: KOWAL, 1993.

Segundo LE CLOIREC (1998), atualmente a maioria dos biofiltros que estão sendo construídos são de ambientes abertos, mas certas empresas européias estão desenvolvendo os sistemas fechados para multi-estágios. Estes sistemas são geralmente mais onerosos, entretanto, apresentam inúmeras vantagens, tais como:

- Obstrução reduzida;
- Exige menos manutenção;
- Menor sensibilidade às mudanças climáticas.

O funcionamento dos biofiltros pode ser seriamente afetado com a presença de gases tóxicos aos microorganismos. Essa toxicidade pode ser devido à estrutura química desses compostos ou a sua concentração excessiva. Uma caracterização tanto qualitativa quanto quantitativa do efluente é então indispensável antes do dimensionamento de uma unidade de biofiltração.

As características gerais quanto ao aspecto de projeto (LE CLOIREC et al. 1991; FANLO, 1994) são as seguintes:

- Canalização dos efluentes gasosos;
- Resfriamento dos gases, quando a temperatura for superior a 40°C (em certos casos trabalha-se com a temperatura acima de 60°C, porém, com uma população bacteriana adaptada) uma vez que a população microbiana em geral é mesófila;

- Filtros para as poeiras ou aerossóis, quando sua concentração for superior a 10-20 mg/m³;
- Fossas ou reatores drenados permitindo a distribuição dos gases auxiliando os condutos perfurados;
- Umedecimento do biofiltro, geralmente é realizada por aspersão. É indispensável que a umidade esteja entre 40 – 60 % da umidade relativa;
- Adição de elementos nutritivos (carbono, fósforo, nitrogênio, enxofre...) ligado ao sistema de irrigação;
- A altura do biofiltro varia em geral de 0,5 a 1 metro;
- De maneira geral os biofiltros apresentam uma perda de carga hidráulica variando de 30 a 150 m/h.

Segundo MIGAUD (1996), as principais dificuldades quanto à operação do biofiltro, são:

- O excesso de umidade, que podem vir a causar as zonas anaeróbias;
- A consolidação do suporte, permitindo impulsionar as perdas de carga elevadas e, provocar a colmatagem do material. Neste caso, o acréscimo de bolas de argila ou de poliestireno, permite aumentar a porosidade e aliviam o filtro.
- A heterogeneidade do meio pode provocar o caminho preferencial do gás. O acréscimo da turfa ou de composto, como por exemplo, a palha de madeira, permite limitar esses efeitos.
- A não eliminação dos produtos de transformação (formação dos produtos ácidos e a eliminação dos produtos clorados ou sulfurados, por exemplo) pode inibir a ação biológica.

Estudo Hidrodinâmico

O escoamento de um fluido através de um meio poroso é acompanhado da degradação da energia mecânica em energia térmica. Esta degradação geralmente é expressa sob a forma de uma baixa pressão ou perda de carga. O conhecimento da perda de carga é fundamental para a concepção da coluna do material suporte. Ela permite, por exemplo, prever a potência de ventilação para a operação. A perda de carga

corresponde à diferença de pressão do gás na entrada da coluna e na saída (FANLO, 1994).

As perdas de carga dependem diretamente da velocidade de escoamento dos fluidos. Podendo-se limitá-las em função da velocidade de escoamento do gás para uma coluna trifásica (Figura 12) (FANLO, 1994).

- Zona I: a velocidade do gás é baixa, obtém-se um filme líquido fino e não deformável pela corrente gasosa. A perda de carga é proporcional a velocidade do gás.
- Zona II: essa parte da curva, chamada de zona de carga, corresponde à propriedade de funcionamento em que o gás cria turbulência na superfície do líquido.
- Zona III: zona de saturação, a velocidade superficial do gás no líquido não pode mais se escoar normalmente, a perda de carga torna-se infinita. A saturação é uma condição limite que é importante a ser conhecida, pois, ela fixa o par: vazão do líquido/ vazão do gás através do material filtrante.

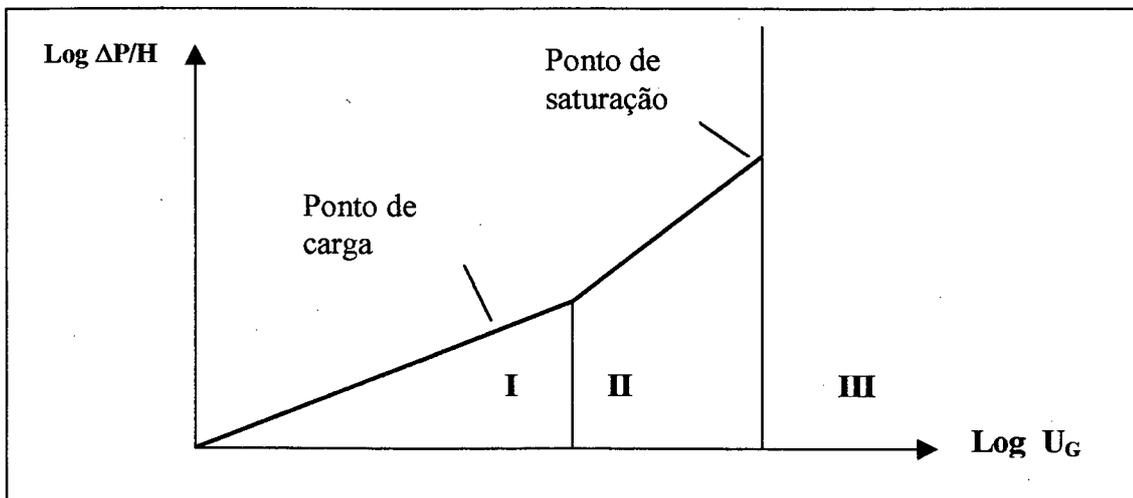


Figura 12: Avaliação da perda de carga em função das vazões gasosas e líquidas em uma coluna de material filtrante – sistema trifásico.

Fonte: FANLO, 1994.

A expressão que une a perda de carga à velocidade de escoamento depende do valor do número de Reynolds da partícula:

$$Re_G = \frac{d_p U_G \rho_G}{\mu_G} \quad (10)$$

em que:

d_p : diâmetro da partícula;

U_G : velocidade do gás;

μ_G : viscosidade dinâmica do gás;

ρ_G : massa volumétrica do gás.

O valor do número de Reynolds permite distinguir diversos regimes de escoamento (DYBBS et al, 1984 citado por FANLO, 1994):

- Regime laminar: $1-10 < Re < 150$;
- Regime laminar instável: $150 < Re < 300$;
- Regime turbulento: $Re > 300$.

Para um sistema bifásico, a relação entre a perda de carga e a velocidade de escoamento se escreve sob a forma (REYNOLDS, 1900; FORCHEIMER, 1901 citado por FANLO 1994):

$$\frac{\Delta P}{L} = K_a U + K_b U^2 \quad (11)$$

Esta equação será base de algumas correlações, a mais utilizada é a de Ergun que expressa a perda de pressão linear para um gás se escoando através de um material suporte seco pela fórmula (FANLO, 1994):

$$\frac{\Delta P}{L} = A \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_f}{d_m^2} U + B \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f}{d_m} U^2 \quad (12)$$

em que:

$\frac{\Delta P}{L}$: perda de carga por unidade de comprimento em Pa m⁻¹;

ε : porosidade do leito bacteriano;

μ_f : viscosidade dinâmica do fluido. $\mu_{ar} = 1,812 \times 10^{-5}$ Pa.s à 20°C;

ρ_f : massa volumétrica do fluido. $\rho_{ar} = 1,205$ Kg/m³ a 20°C a 1 atm;

d_m : diâmetro médio das partículas constituintes do leito, $d_m = 2 \cdot 10^{-3}$ m

Ergum propõe os valores para A e B 150 e 1,75 respectivamente, após correlacionar várias análises sobre os materiais suportes esféricos de areia ou coque pulverizado.

Segundo MACDONALD (1979) citado por FANLO (1994) após vários trabalhos realizados sobre as esferas e misturas de esferas, fibras, granulados, e alguns materiais diversos, verifica-se a necessidade de alterar a equação (12) com adoção dos valores:

- A = 180 e B = 1,8 para as partículas lisas;
- A = 180 e B = 4,0 para as partículas rugosas

Conforme COMITI (1987, 1989) citado por FANLO (1994), pode-se representar o comportamento dos leitos fixos constituídos de plaquetas paralelepípidicas de formas e proporções próximas às células de fibra de madeira, um modelo do tipo geométrico baseado no escoamento dos fluídos nos condutores:

$$\frac{\Delta P}{L} = M^* U_G + N^* \tag{13}$$

com:

$$M^* = \left(\left(1 - \left(1 - \frac{d_p}{D} \right)^2 \right) 0,0413 + \left(1 - \frac{d_p}{D} \right)^2 0,0968 \right) \tau^3 a_{vd} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \tag{14}$$

$$N^* = 2\tau^2 \mu a_{vd}^2 \left(1 + \frac{4}{a_{vd} D(1-\varepsilon)} \right) \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \tag{15}$$

em que:

a_{vd} : área específica dinâmica do material suporte;

d_p : diâmetro;

D : diâmetro da coluna

μ : viscosidade;

ε : grau de vida

τ : rugosidade

O modelo apresenta a possibilidade de estimar a rugosidade hidráulica do meio com a superfície real oferecida ao escoamento.

Materiais Suportes

Os materiais filtrantes são os mais importantes e o mais barato no biofiltro, (FISCHER & BARDTKE, 1984; FANLO & LE CLOIREC, 1991; KOWAL, 1993; FANLO, 1994; LE CLOIREC, 1998) devem ter um certo número de qualidades, respondendo aos seguintes critérios:

- Serem ricos em microorganismos;
- Apresentarem uma superfície específica elevada a fim de favorecer a transferência de matéria gás/líquido/sólido ao crescimento do biofilme;
- Contribuir com os elementos necessários a vida dos microorganismos (nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, ...);
- Boa retenção de água: a água é em efeito, indispensável para permitir a transferência gás/líquido (absorção) e o crescimento dos microorganismos;
- Permitir o fenômeno de adsorção: transferência gás/sólido e líquido/sólido (biofilme);
- Dispor de um comportamento hidrodinâmico adaptado, sem passagens preferenciais, nem perdas de carga elevadas;
- Enfim, representar um investimento de baixos custos.

Atualmente, os materiais filtrantes mais utilizados são os compostos de diferentes tipos (lixo doméstico, dejetos vegetais, cascas de árvores, palhas...), turfas, lodos da estação de esgoto urbano ou industrial e poliestireno (LE CLOIREC et al., 1991).

A turfa é um material de origem vegetal do tipo húmica, semi-esponjosa, de natureza fibrosa com baixa densidade (0,3). Em geral é composta de carbono (50%), oxigênio (40%), hidrogênio (5 - 6 %) e matéria mineral (3 - 4%). Os tipos de fenômenos que ocorrem entre a turfa e os solutos, tais como NH_3 ou H_2S são:

- solubilização ou absorção dos poluentes;
- adsorção física devido às interações do tipo forças de Van der Waals entre o soluto e a superfície da turfa, podendo ser obtida pela relação de Freundlich;
- reações químicas, os produtos básicos (NH_3) e os produtos ácidos (H_2S) são fixados por funções de superfícies;
- metabolização por microrganismos.

Fatores Ambientais

Controle do pH

As mudanças no pH do material filtrante podem afetar seriamente o modo de funcionamento do biofiltro, pois muitos dos microrganismos crescerão em uma faixa de pH particular. A maioria do crescimento biológico ocorre próximo a um pH neutro, e com isso uma grande divergência no pH prejudicará a eficiência do biofiltro. Uma exceção é em relação às bactérias oxidantes do enxofre as quais prosperam em pH baixo (MCNEVIN & BARFORD, 2000).

YANG & ALLEN (1994); BRENNAM et al (1996); KOWAL et al, (1993); citado por MCNEVIN & BARFORD (2000) observaram que, depois de um certo tempo de operação (logo depois de 3 semanas) o pH do biofiltro decaía consideravelmente, de valores próximos a 8,0 para $\approx 3,5$, diminuindo a atividade biológica e a concentração de gás sulfídrico e metil-mercaptanas. Os pesquisadores notaram que nesta fase as espécies ativas dominantes eram as acidofílicas.

Temperatura

Um outro parâmetro que influencia a atividade microbiana, é a temperatura dos gases. As velocidades das reações biológicas aumentam com a temperatura, e a solubilidade do COV diminui. Por outro lado, nota-se que um aumento constante na temperatura muda o funcionamento do biofiltro, favorecendo o desenvolvimento de uma população microbiana termófila. A temperatura ideal para o funcionamento do biofiltro situa-se entre 15 e 40°C, fase termófila. A queda da temperatura para menos de

10°C, causa uma perda parcial na eficiência do biofiltro (LE CLOIREC et al, 1991; LE CLOIREC, 1998).

Umidade

Dentro de um tratamento biológico, tal qual o biofiltro, os microorganismos residem na fase líquida. A umidade é fundamental à sobrevivência e ao metabolismo dos microorganismos e contribuem ao poder de tamponamento do biofiltro. A umidade pode ser assegurada por aspersão ou por injeção de vapor. A maioria dos biofiltros utiliza a primeira solução (LE CLOIREC, 1998).

3.9.3. Aplicações e Aspectos Econômicos

Atualmente, os biofiltros são aplicados no tratamento dos gases dos resíduos domésticos, no tratamento de água e em inúmeros setores das indústrias tais como: produção de chocolates, gelatinas, peixarias, tabaco, perfumes, produção de tintas, produção de filmes fotográficos, produção de cerâmicas, fundição e indústrias farmacêuticas (KOWAL, 1993).

Os biofiltros estão disponíveis comercialmente, sob a forma de módulos. O preço de uma instalação varia de acordo com a área ocupada, o volume de gás a ser tratado, a natureza e a concentração dos poluentes, o tipo de construção (aberto ou fechado) e os elementos periféricos como: canalizações (gás), filtros, umidificadores, ventilador, etc (LE CLOIREC et al, 1991; MIGAUD, 1996). O custo operacional é relativamente baixo, porque a eletricidade gasta corresponde unicamente a circulação do gás e o tempo de vida do material filtrante, cerca de 2 a 5 anos (MIGAUD, 1996).

A tabela 7 indica os custos de investimento e de funcionamento dos diferentes processos de tratamento dos gases. A tabela 8 mostra os custos de outros processos de tratamento comparando-os com o biofiltro.

Inúmeras instalações estão em funcionamento no tratamento de odores na França, Alemanha, Holanda, Inglaterra e Japão. O tratamento é utilizado nas agroindústrias, estações de tratamento de água e esgoto, indústrias químicas, nas

gráficas, sendo as indústrias de tintas o principal domínio dos biofiltros (MIGAUD, 1996).

Tabela 7: Processo de tratamento dos gases, custos de investimentos e funcionamento.

Processos	Investimento US/(m³/h)	Funcionamento US/1000 m³	Custo Total US/1000 m³
Referências	Maurer (1979) (1)	Maurer (1979) (1)	Jager & Jager (1978) (2)
Incineração Térmica	5,27 - 6,15	0,61 – 0,75	4,0 (custo somente de combustível)
Incineração Catalítica	6,15 - 7,03	0,57 – 0,66	-
Adsorção	2,20 - 8,79	0,22 – 0,44	0,66 (inclui a regeneração por aquecimento)
Absorção	3,52 - 4,40	0,35 – 0,44	4,2 (cloro)
Ozonização	2,64 - 3,52	0,18 – 0,26	4,2
Biofiltro			
• Aberto	1,32 – 4,40	0,13 – 0,22	0,6
• Fechado			

Fonte: LECLOIREC et al, 1991, KOWAL, 1993.

(1) Aplicações não específicas; (2) Unidade de compostagem, preço 1974;

Tabela 8: Avaliação do custo das emissões gasosas

Processos	Comentários
Incineração	Sem valorização
Lavador orgânico	Com valorização dos compostos
Oxidação catalítica	Com pré e pós-tratamento
Oxidação química	Economia sobre poucas unidades
Carbóno ativado	
Filtro expandido	Com fluidização
Lavador biológico	Solubilidade moderada
Neutralização química	Baixa carga
Lavador a água	Boa solubilidade, baixa carga
Lavador primário	Boa solubilidade, baixa carga
Biofiltro	Baixa carga

Fonte: LE CLOIREC (1999) adaptado de BUED & MELIN (1987)

3.10. Legislações

Atualmente, a Comunidade Européia de Normalização – CEN terminou um estudo sobre odores como parte de um programa padrão de qualidade do ar. O padrão é submetido à aprovação pelas autoridades européias e é conhecido como o prEN ‘Olfactometry’ TC264/WG2 ‘Odours’, document 064e. Todos os que emitirem gases ao meio ambiente terão que passar sobre o seu conhecimento (HARREVELD & HEERES, 1997).

Contudo, vários países ou regiões adquiriram uma certa competência neste campo e melhoraram suas normas em relação às medidas das emissões e as permissões nas emissões. Os mais avançados são os denominados Países Baixos, mas vários sócios estatais europeus têm os padrões de medida de disposição e recomendações como França, Alemanha, Dinamarca.

A norma francesa AFNOR X43-101 descreve a determinação do fator de diluição para o limite de percepção olfatométrica, através do método de diluição dinâmica. A mistura odorífera após ter sido diluída é então apresentada aos membros do

júri que individualmente indicam se eles estão percebendo ou não os odores da mistura. Quando o odor diluído é percebido por 50% das pessoas testadas, ele é denominado de limite de percepção olfativa. O fator de diluição é igual ao número de vezes que o ar foi diluído.

A norma francesa AFNOR X43-103 descreve a medida da intensidade dos odores na atmosfera pelo método equivalente a olfatometria. A intensidade é expressa em relação à gama de intensidades referentes, por meio de algumas amostras que contêm uma ou mais concentrações de elementos conhecidos (por exemplo, o butanol ou a piridina) em solução de água ou diluída em ar puro.

Quanto à norma francesa AFNOR X43-104, esta descreve os métodos de amostragem na atmosfera odorante.

A norma alemã VDI 3881 descreve a determinação e interpretação do limite de odor e as características quanto ao método olfatométricos nas emissões de origem.

A norma alemã VDI 3882 descreve um método de investigação olfatométrica, o qual pode ser usada para avaliar as amostras inaladas tendo as concentrações odorantes sobre o limite de odor em relação à intensidade de sensação a qual é induzido, um ser humano.

A norma americana E 544-75 (Aprovada 1997), foi desenvolvida para referenciar as intensidades do odor de um material acima do limite superior. Estes resultados foram obtidos, comparando-se a intensidade do odor de uma amostra odorante com uma série de concentrações odorante da amostra referente, o 1-butanol. Nestas avaliações foi utilizado o “júri”.

Quanto à norma americana E 679-91 (Aprovada em 1997), esta descreve um rápido teste para se determinar o limite sensorial de algumas substâncias; prescreve a metodologia da amostragem e o processo para se calcular os resultados; caracteriza os limites sensoriais, se é somente percepção ou se é possível definir a natureza das substâncias, descreve o uso de um método de escolha forçada de uma amostra e utiliza um seletivo grupo de indivíduos o “júri” para se obter as respostas sensoriais.

O caminho mais simples para evitar os incômodos com os odores, é colocar-se limites a todas as emissões odoríferas a um nível tal que nenhuma concentração seja perceptível nas vizinhanças a emissões (VIGNERON et al, 1994).

VIGNERON et al (1994), relata que para evitar estes incômodos à França criou um Decreto, datado do dia 1 de março de 1993, o qual relata que as fábricas estão sujeitas a licença de operação de acordo com os rejeitos que as mesmas liberam. O artigo 29 estipula que as prefeituras são as responsáveis pela emissão das licenças de operação. A taxa de fluxo dos gases odorantes emitidas na atmosfera, de todas as origens odoríferas, canalizadas, canalizáveis e difusas, as quais não pode ser excedida, no caso dos frigoríficos a taxa de fluxo dos odores em nenhum momento pode exceder a 1.000 m³/h. Quanto aos efluentes odoríferos, estes devem ser colocados em seu destino final, porém antes devem ser tratados seguindo alguns critérios como:

- A eficiência de eliminação dos produtos sulfurados, amônia e aminoácidos devem ser iguais ou maiores a 98% e 95% para os aldeídos e cetonas.
- O fator do limite de diluição não deve exceder a 200 u.o. (unidade de odor).

O regulamento do Quebec à qualidade do ar obriga a indústrias que produzem alimentos fritos ou café torrado, frigoríficos, cervejarias, destilarias, as indústrias de reciclagem de borrachas e as recuperadoras de asfalto a processarem e canalizarem suas emissões de tal modo que o fator limite da diluição não exceda 120 u.o. Para os frigoríficos, os padrões são mais severos: a ventilação geral deve ser equipada com unidades de tratamento limitando os odores a 50 u.o., o odor originado nos processos aplicado não deve exceder a 120 u.o.

Os alemães defendem os métodos necessários e as precauções com pretensão a conter os odores dispersos, mas estipulam que, os limites de algumas emissões odorantes que cobrem várias substâncias ou grupos de substâncias não são suficientes, o limite será levado na forma de um rendimento dos dispositivos olfatométricos na eliminação dos odores. Quando os níveis dos odores ou os fatores de diluição excedem a 100.000, a eficiência de abatimento tecnicamente previsível pode estar a mais de 99%. Isto também significa que um fator de diluição de 1.000 não pode ser excedido.

Quanto as Legislações Brasileiras temos apenas a resolução do CONAMA Nº 3, de 28 de julho de 1990, enfocando os padrões de qualidade do ar, envolvendo os seguintes parâmetros: materiais particulados em suspensão, partículas inalavam, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio, porém não estabelece padrões de qualidade ao lançamento dos compostos odorantes nas fontes das emissões ou na incidência dos odores nas circunvizinhanças. Contudo, a Política Nacional do

Meio Ambiente considera como poluição todas as atividades que venha de alguma forma prejudicar o bem estar da população. Com isso, quando se necessita de padrões a mensurar os odores, a saída é buscar um entendimento entre as partes interessadas ou valer-se das legislações praticadas fora do Brasil.

CAPÍTULO IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instalação experimental

A unidade piloto - biofiltro, foi montada no Laboratório de Experimentação em Engenharia Ambiental – LEEA. O piloto - biofiltro constitui-se de uma coluna cilíndrica de PVC com diâmetro interno de 0,20 m e altura de 0,70 m. Na parte inferior, foi projetado um fundo falso de 0,10 m e altura livre de 0,10 m, onde foi prevista uma coluna d'água a fim de assegurar um adequado teor de umidade no leito filtrante. O biofiltro teve um leito de turfa com altura de 50 cm de turfa orgânica natural. A figura 13 apresenta um esquema da instalação piloto e, a figura 14, a foto do biofiltro.

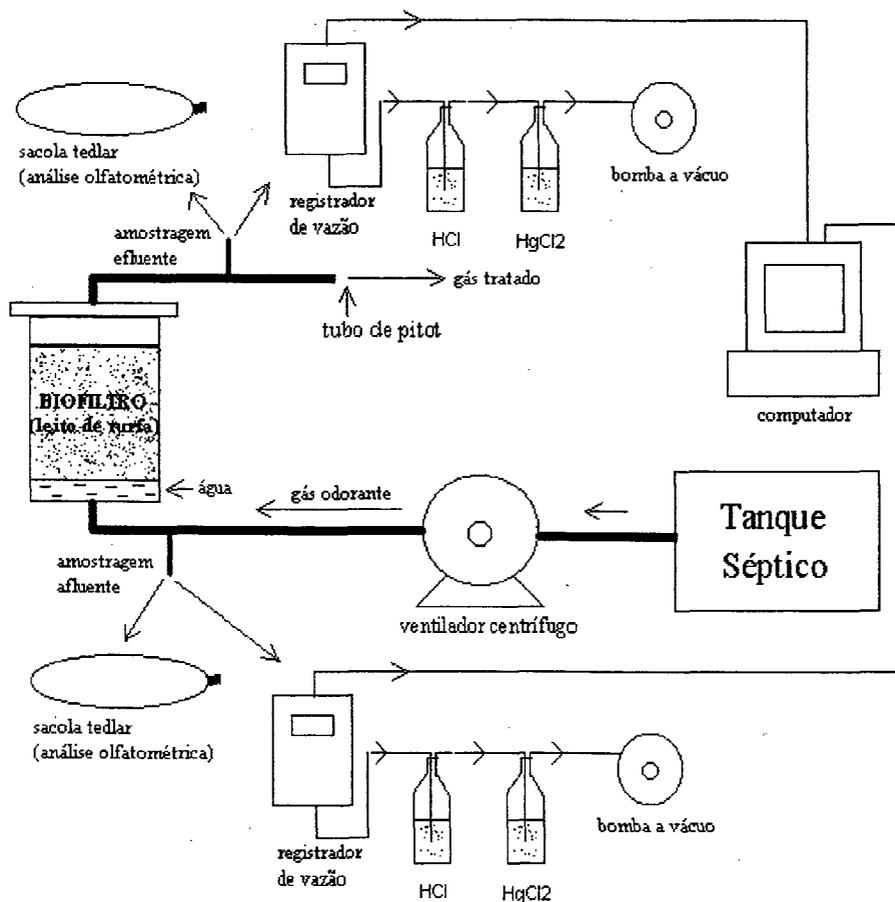


Figura 13: Esquema da instalação piloto



Figura 14: Foto do biofiltro-piloto

A alimentação do biofiltro foi efetuada através de um ventilador centrífugo industrial WEG, de vazão regulável 1 a 10 m³. h⁻¹, que extraía o gás com maus odores do reator anaeróbico (tanque séptico) e alimentava o biotratamento pela parte inferior do leito filtrante.

O controle de vazões dos gases no biofiltro foi realizado através da medida da velocidade por meio de um tubo de pitot e pela pressão determinada por um manômetro inclinado. A variação de vazão no ventilador centrífugo industrial WEG foi comandada por um inversor de frequência.

Foram realizados ensaios para determinação da pressão e perda de carga no sistema (tubulações, conexões e leito filtrante), em função da vazão de alimentação dos gases. Estes ensaios foram obtidos através do Laboratório de Ciências Térmicas da Engenharia Mecânica. Estes dados permitiram a determinação da potência e pressão necessárias para o dimensionamento do ventilador centrífugo que alimenta o biofiltro, para atender a taxa de aplicação de gases na faixa de 25 a 120 m³/m²h, com tempos de 70 a 15 segundos.

4.2. Meio Suporte

O meio suporte utilizado, a turfa, foi proveniente do Sul do Estado de Santa Catarina, por meio de uma doação da indústria COMINAS ao projeto. O biofiltro foi preenchido com 16 litros de turfa. A caracterização física foi obtida mediante a análise do material pelo Laboratório da CIDASC da Secretaria da Agricultura de Estado de Santa Catarina.

Após dois meses de operação, foi observada a necessidade de se realizar uma semeadura com bactérias de um seletor biológico de uma estação de tratamento de esgotos sanitários, do tipo lodos ativados. O lodo foi proveniente da estação de tratamento de esgoto - ETE Insular – CASAN, localizada em Florianópolis.

4.3. Condições de Operação

Os gases odoríferos tratados no piloto-biofiltro foram produzidos em dois tanques sépticos, que trata o efluente do restaurante universitário da UFSC juntamente com o esgoto sanitário. A figura 15 mostra o layout operacional do sistema.

O experimento foi conduzido em cinco ensaios. A tabela 9 apresenta as condições de operação em que foram desenvolvidos os ensaios.

Tabela 9: Condições Operacionais

ENSAIO	Taxa Aplicada (m ³ /m ² h)	Tempo de Contato (seg)	Local da Captação dos Gases
A	25	70	Tanque 1 – 25 m ³
1	25	70	Tanque 2 – 10 m ³
2	32	55	Tanque 2 – 10 m ³
3	44	41	Tanque 2 – 10 m ³
4	60	30	Tanque 2 – 10 m ³

No decorrer da operação trabalhou-se com quatro taxas de aplicações distintas que foram: 25m³/m².h com tempo de contato de 70s, correspondendo às datas de

07/abril e 17/abril; $32 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ e tempo de contato de 55s, sendo operada entre os dias 21/maio a 11/agosto; $44\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ com tempo de contato de 41s, operada no período de 17/agosto a 18/setembro; $60\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ e tempo de contato de 30s, operada no período de 25/setembro a 27 de outubro. As avaliações de H_2S , NH_3 e COVs foram feitas em função aplicação destas taxas.

Inicialmente, os gases eram captados diretamente do tanque séptico com volume de 25 m^3 , que trata os despejos do restaurante universitário, porém, verificou-se que este tanque séptico funcionava como uma unidade de passagem e principalmente, como tanque retentor de gordura, pois, havia uma camada muito espessa de gordura que impedia o desprendimento dos gases. Diante desta situação, houve a necessidade de se construir um segundo tanque séptico de 10 m^3 para tratar uma fração da vazão total, exclusivamente para este estudo. O sistema foi interligado, passando a operar em série.

A partida do sistema foi feita com inoculação de lodo ativado proveniente do sistema de tratamento de esgoto – Insular de Florianópolis, mantido por 24h em anaerobiose. Após esse período, foi adicionado o efluente do tanque 1. O bombeamento era efetuado através da bomba BCE de esgoto SCHNEIDER. Este processo ocorria freqüentemente duas vezes ao dia, sendo no período da manhã e à tarde. Neste segundo tanque séptico, os gases odoríferos eram produzidos e direcionados para o biofiltro – piloto através do ventilador centrífugo.

A umidade no biofiltro foi controlada visivelmente através de um visor externo. Quando se verificava que o nível d'água baixava, imediatamente esta era completada a fim de garantir um apropriado teor de umidade no meio filtrante.

Em todos os ensaios a amostragem dos gases foi conduzida da mesma forma. O sistema de amostragem dos gases de entrada e saída do biofiltro foi constituído pela seqüência de frascos lavadores, onde era feita a absorção química dos gases, seguidos de registradores de vazão digital, acoplados a um software (ambos os equipamentos foram desenvolvidos pelo laboratório LABSOLDA da UFSC) e as bombas amostradoras a vácuo FISATOM modelo 820.

O biofiltro-piloto ficou em operação durante um ano, 15 de outubro de 1999 a 31 de outubro de 2000, com alguns períodos de parada por motivos técnicos.

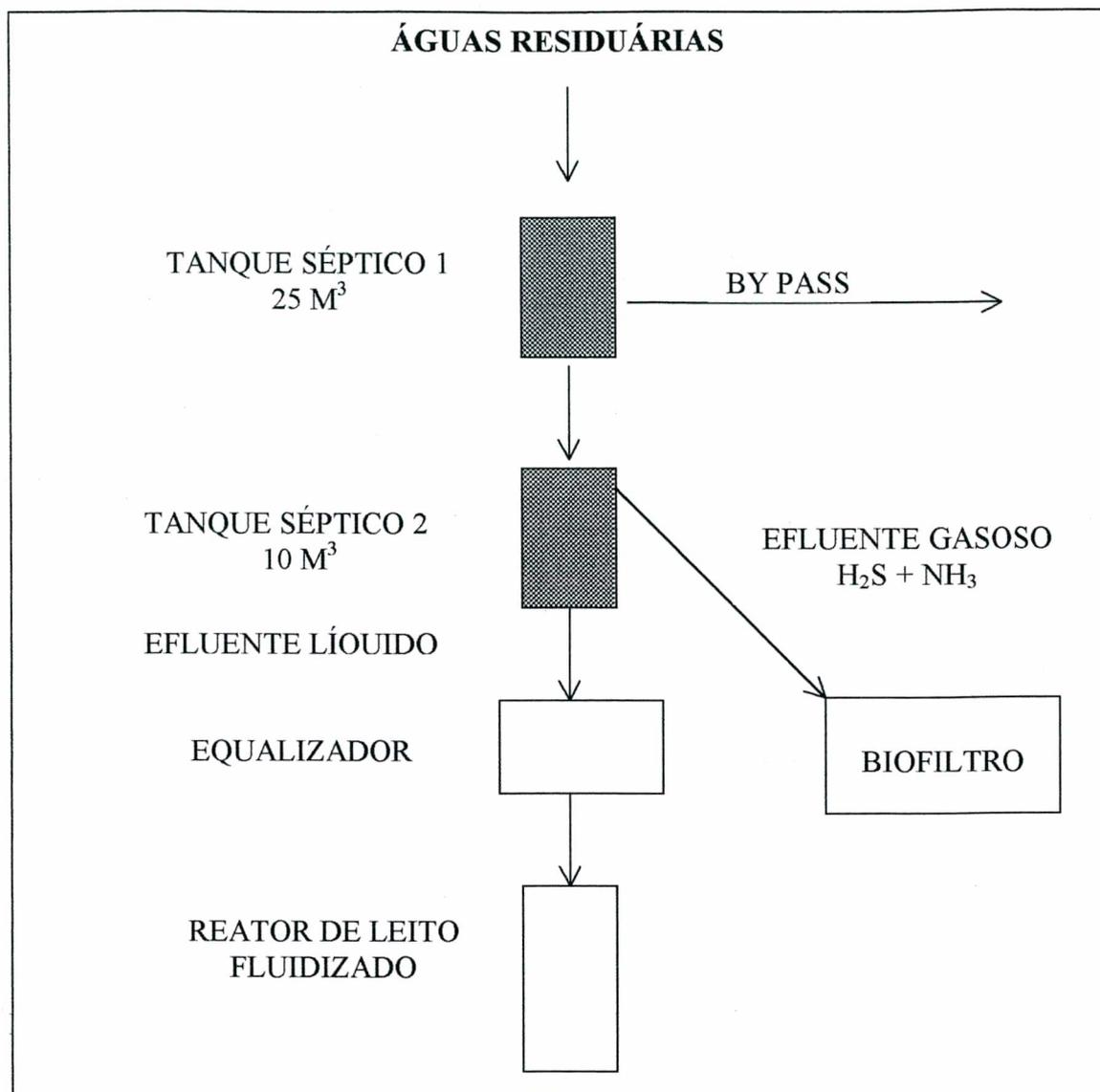


Figura 15: Layout operacional do sistema

4.4. Análises Químicas

A seqüência utilizada nos frascos lavadores foi a seguinte: frascos de lavagem contendo solução de HCl-0,1N, frasco vazio, frasco contendo HgCl₂ a 4g/l, frasco vazio, frasco contendo NaOH – 10%, frasco vazio e frascos com bolinhas de vidro. O frasco de HCl foi utilizado para capturar os gases que contêm amônia e COVs. O frasco de HgCl₂ para capturar o ácido sulfídrico. Quanto ao frasco contendo a soda cáustica, este foi utilizado para elevar o pH dos gases antes de atingir os registradores de vazão, evitando a sua corrosão. O frasco vazio foi utilizado como segurança caso houvesse

refluxo no sistema, e o frasco contendo as bolinhas de vidro, tinha a finalidade de reter umidade.

Para avaliação das concentrações médias e da eficiência no biofiltro através da determinação dos compostos H₂S (gás sulfídrico), NH₃ (amônia) e equivalente de COV (compostos orgânicos voláteis), utilizou-se à técnica de absorção destes gases em soluções aquosas, sendo o HgCl₂ utilizado na captura do H₂S e HCl para os outros compostos. As concentrações representam valores de uma amostragem composta. As análises químicas foram feitas a partir do momento em que se obtinha o precipitado de sulfeto de mercúrio. A seguir, é apresentada a estequiometria das reações do precipitado do H₂S:



A quantificação do H₂S foi obtida através da análise gravimétrica. Esta análise consiste na passagem do gás odorante em solução de HgCl₂ até a produção de um precipitado (leitoso). O sulfeto de mercúrio era posteriormente filtrado em membranas previamente preparadas, secado e pesado em uma balança digital SHIMADZU modelo LIBROR AEG-120 G.

Quanto à amônia NH₃, a análise foi realizada com destilação expresso em equivalente de NH₄⁺, através do cromatógrafo iônico DIONEX – DX 120.

O COV foi quantificado pela concentração dos compostos orgânicos dissolvidos presentes na amostra, determinado no TOC- SHIMADZU 5000 A.

Inicialmente, o H₂S e os COVs, iriam ser analisados por cromatografia gasosa, porém, por motivos técnicos, estas metodologias não puderam ser utilizadas.

Freqüentemente, fazia-se também a análise instantânea do H₂S através dos tubos detectores GASTEC (GASTEC, Japão). Esta medida foi feita com o propósito de se determinar a concentração de H₂S no digester. A concentração medida foi obtida em ppm.

4.4.1. Métodos de Cálculo para a Avaliação do Sistema

4.4.1.1. Concentração de H₂S

Os cálculos utilizados foram obtidos através da metodologia de MARIS & LAPANCHE (1994). Para o cálculo da concentração de H₂S, utilizou-se a equação 16:

$$C = \frac{m \times 32}{326 \times V} \quad (16)$$

em que:

C: concentração de H₂S (mg/m³) na entrada e saída do biofiltro

m: massa do precipitado obtida em gramas

V: volume do gás que passou na solução de cloreto de mercúrio

32: massa molecular do enxofre

326: massa do precipitado sulfeto de mercúrio (HgS) por mol de cloreto de mercúrio (HgCl₂)

A eficiência foi obtida através da equação (17):

$$E_{(\%) } = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (17)$$

em que, C₁ e C₂ são as concentrações de H₂S, NH₃ e COV (mg/m³) do efluente na entrada e na saída do biofiltro-piloto, respectivamente.

4.4.1.2. Concentração de NH₃

$$C_{NH_3} = \frac{x}{V} \quad (\text{mg/m}^3) \quad (18)$$

em que,

x: massa de amônia obtida em 100 ml de ácido clorídrico

V: volume do gás que passou na solução de ácido clorídrico

4.4.1.3. Concentração dos COVs

$$C_{COV} = \frac{x}{V} \text{ (mg/m}^3\text{)} \quad (19)$$

em que:

x: massa dos compostos orgânicos voláteis obtida em 100 ml de ácido clorídrico

V: volume do gás em passou na solução de ácido clorídrico

4.4.1.4. Correção da unidade

Na análise instantânea do H₂S a unidade obtida foi em ppm. Como as demais unidades trabalhadas foram em mg/m³ verificou-se a necessidade de conversão. O trabalho foi realizado em um sistema gasoso, assim a transformação de unidade de ppm para mg/m³ necessitou de um fator de correção. Segundo FINLAYSON-PITTS & PITTS JÚNIOR (1986), a conversão é feita através da equação (20) Lei Gay Lussac e Boyle-Mariotte - equação dos gases perfeitos:

$$PV = nRT \quad (20)$$

em que:

P = pressão atmosférica - atm

V = volume do gás perfeito em L

T = temperatura em Kelvin

R = constante universal dos gases

n = número de moles

De acordo com as condições normais de temperatura e pressão CNTP (25°C e 1 atm) 1 mol ocupa 22,4 litros. Então, têm-se:

$$PV = nRT$$

$$1L = n \times 0,082 \times 298$$

$$n = \frac{1 \text{ atm } L}{(0,082 \times 298)}$$

$$n = 4,09 \times 10^{-2} \text{ moles/L}$$

se 1 ppm = 10^{-6} , então 1 ppm de 1 mol de gás perfeito será:

$$4,09 \times 10^{-2} \times 10^{-6} = 4,09 \times 10^{-8} \text{ moles/L}$$

ou

$$4,09 \times 10^{-5} \text{ moles/m}^3$$

sendo a massa molecular do poluente (MM) gramas por mol, portanto, 1 ppm em unidade de massa será:

$$\text{ppm} = 4,09 \times 10^{-5} \times \text{PM}$$

assim sendo, a conversão de unidades entre ppm e mg/m^3 pode ser resumida por:

$$\text{g/m}^3 = \text{ppm} \times 4,09 \times 10^{-5} \times \text{MM}$$

$$1 \text{ ppm} = \frac{0,0245}{\text{MM}} \times \text{g/m}^3$$

4.5. Análises Olfatométricas

A avaliação da eficiência da redução da intensidade dos odores (estudo olfatométrico) no biofiltro foi realizada, seguindo-se as recomendações da norma francesa AFNOR. Foi utilizado o 1-butanol como escala de referência na determinação dos níveis diferentes da intensidade dos odores.

Os gases para serem avaliados, foram coletados com o auxílio de uma bomba a vácuo FISATOM modelo 820, na entrada e saída do biofiltro, sendo armazenados em sacolas Tedlar.

A avaliação olfatométrica foi desenvolvida por júris, que era constituído de 8 a 10 pessoas selecionadas e treinadas. A seleção e treinamento foram feitos seguindo-se às recomendações da norma citada, que consistia em verificar a sensibilidade das pessoas, através das diferentes concentrações de 1-butanol. Os membros do júri tinham entre 22 e 40 anos, sendo a maioria do sexo masculino. Em geral, os membros do júri eram os mesmos. As concentrações olfatométricas trabalhadas foram:

- 10g/L MF (Muito Forte)
- 1g/L F (Forte)
- 0,1g/L M (Médio)
- 0,01 g/L f (fraco)
- 0,001 g/L mf (muito fraco)

As análises foram realizadas semanalmente. Após as análises da olfatometria, fazia-se a limpeza das sacolas Tedlar passando-se ar comprimido pelos menos duas vezes, verificando-se a ausência de odor.

Na comparação olfatométrica com as análises químicas destaca-se que a amostra para a avaliação da intensidade odorante é instantânea. Sendo assim, não foi considerado o tempo de exposição para o júri. Enquanto que a amostra para as avaliações químicas é coletada ao longo de um período, geralmente da ordem de uma semana.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Avaliação da Perda de Carga no Biofiltro

A perda de carga medida no biofiltro-piloto foi determinada em ensaio seguindo a metodologia apresentada no item 4.1. A figura 16 apresenta a avaliação da perda de carga em função da vazão de alimentação no biofiltro com ar puro. A curva mostra os valores para a evolução do biofiltro sem a passagem de gás odorante. Nesta situação, a turfa encontrava-se em seu estado natural (sem umidificação artificial).

Os resultados mostram que a perda de carga está em função da vazão, pois, à medida que a vazão aumenta a perda de carga também aumenta. O valor mínimo encontrado foi aproximadamente na ordem de 64,3 mm.c.a., lembrando-se que a altura do leito filtrante era de 0,5 m (500 mm).

Neste estudo, não foi avaliada a perda de carga ao longo da operação do biofiltro. Esta avaliação teria a finalidade verificar o comportamento do biofiltro em função do tempo e as variações das vazões (taxa de aplicação).

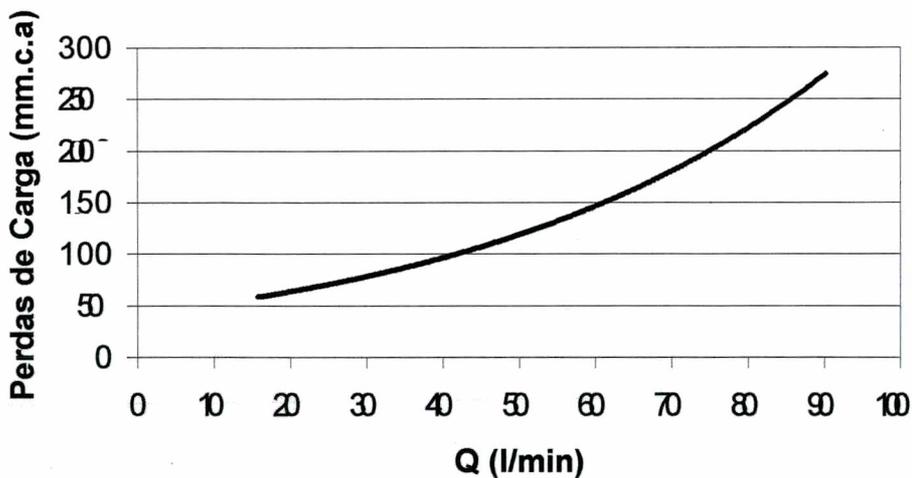


Figura 16: Perda de carga na turfa

5.2. Características das Emissões dos Odores no Reator Anaeróbio

Os gases odorantes utilizados neste experimento, provenientes do restaurante universitário da UFSC, apresentaram grandes variações no decorrer do estudo quanto à concentração de H_2S , obtendo-se mínimas de $0,3 \text{ mg/m}^3$ e máximas de $2,8 \text{ mg/m}^3$. Estes resultados foram obtidos na avaliação da fonte emissora, o tanque séptico 2 (com volume de 10 m^3). Os demais valores encontrados estão em anexo.

Quanto à análise da intensidade odorante no reator anaeróbio obteve-se resposta de muito forte (MF), o odor emitido causava o incômodo olfativo, o que justifica a necessidade de tratamento na redução de H_2S , pois, apesar de estar abaixo do limite de toxicidade 14 mg/m^3 , o mesmo apresenta valores altos quanto ao limite de percepção $0,00066 \text{ mg/m}^3$. Estes valores podem ser verificados na tabela 1, capítulo III.

5.3. Caracterização da Turfa

Turfa in natura

A caracterização física da turfa, obtida mediante a análise do material pelo Laboratório da CIDASC da Secretaria da Agricultura de Santa Catarina, apresentou 85% de umidade, 13,8% de matéria orgânica e pH 5,7. A composição em percentagem da turfa encontra-se na tabela 10.

Tabela 10: Composição em percentagem dos nutrientes in natura.

Composição dos Nutrientes	%
NTK	0,2
P ₂ O ₅	0,02
K ₂ O	0,005
Ca	0,075
Mg	0,047
S	0,005
Cu	0,0004
Mn	0,0016
Zn	0,0002
Fe	0,0016

Turfa ao final do período avaliado**Tabela 11: Composição em percentagem dos nutrientes ao final do período avaliado**

Composição dos Nutrientes	%
NTK	1,10
P ₂ O ₅	0,20
K ₂ O	0,02
Umidade a 65° C	18,8
Resíduo Mineral	4,1

O valor encontrado para o pH foi de 2,8.

Fazendo-se a análise da composição dos nutrientes na turfa in natura e ao final do período avaliado, verifica-se uma modificação na composição em percentagem dos nutrientes analisados na tabela 11. Observa-se uma elevação da percentagem do nitrogênio total, que ocorreu em função da retenção da amônia no leito filtrante ao longo do funcionamento do biofiltro com a turfa estudada. Aqui identifica - se que o

biofiltro foi eficiente na retenção de NH_3 , que era um dos compostos responsáveis pelos maus odores no reator anaeróbio. Quanto ao teor de enxofre, não foi possível analisá-lo da mesma forma. Foi observado uma queda acentuada no pH na turfa, provavelmente devido a formação de ácido sulfúrico no meio, haja vista que o processo foi eficiente na remoção de H_2S . Por sua vez, o H_2S foi transformado em sulfato e conseqüentemente em H_2SO_4 .

5.4. Avaliação dos Compostos Químicos

5.4.1. Gás Sulfídrico – H_2S

A figura 17 mostra a evolução da concentração de H_2S no biofiltro em função do tempo e as variações das taxas de aplicações.

O comportamento do biofiltro, quanto à taxa de aplicação de $25\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ mostrou-se eficiente, obtendo-se concentrações máximas de H_2S de 0,314 e 0,06 respectivamente para a entrada e saída do biofiltro, sendo que a remoção foi de 81%. No período de 01/agosto a 24/agosto, que compreende a fase final de operação da taxa de $32\text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ e metade da operação da taxa de $44\text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$, não foi detectada a presença de H_2S , isto se deve ao fato de que neste mesmo período, ocorreu queda brusca nas temperaturas ambiente, chegando a valores próximos à 0°C durante a madrugada, conseqüentemente, houve redução da atividade biológica no tanque séptico que trata as águas residuárias do restaurante universitário da UFSC.

Com a taxa de aplicação de $60\text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$, obteve-se resultados de concentrações máximas para a entrada e saída do biofiltro respectivamente de $0,152\text{ mg}/\text{m}^3$ e $0,087\text{ mg}/\text{m}^3$. As concentrações mínimas $0,035\text{ mg}/\text{m}^3$ e $0,018$ respectivamente para a entrada e saída do biofiltro. A remoção obtida foi de 55%.

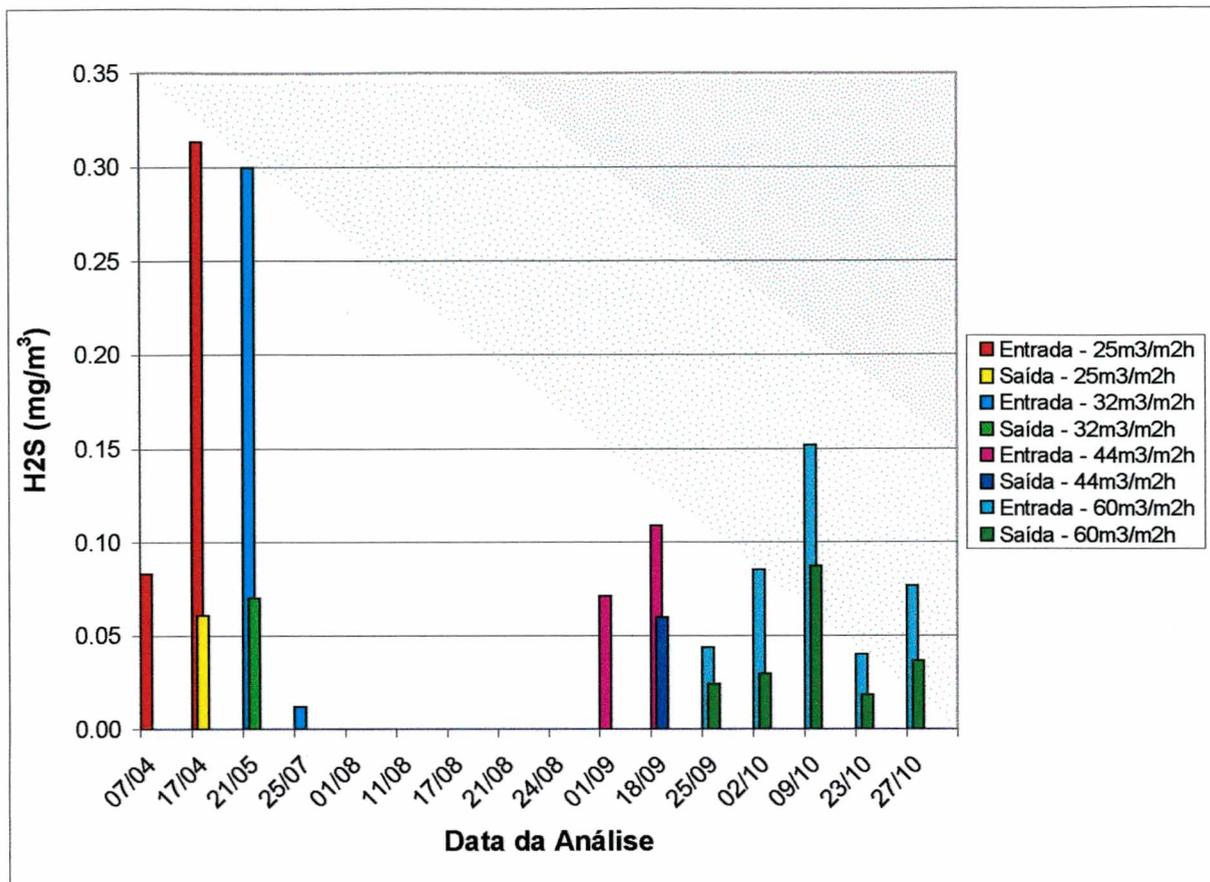


Figura 17: Evolução da concentração de H₂S no biofiltro.

O biofiltro apresentou um bom rendimento na evolução do H₂S durante oito meses de operação. As variações das taxas de aplicações não interferiram no comportamento do biofiltro mantendo-se as concentrações de H₂S na saída inferior a 0,10 mg/m³ quaisquer que fossem as taxas aplicadas.

5.4.2. Amônia – NH₃

A figura 18 apresenta a evolução da concentração da amônia - NH₃ no biofiltro em função do tempo e as variações das taxas de aplicações.

A taxa de aplicação referente a 25 m³/m²h obteve a maior concentração durante a operação do biofiltro, o valor encontrado foi 0,224 mg/m³ na entrada e 0,011 mg/m³ na saída, com eficiência de 95%.

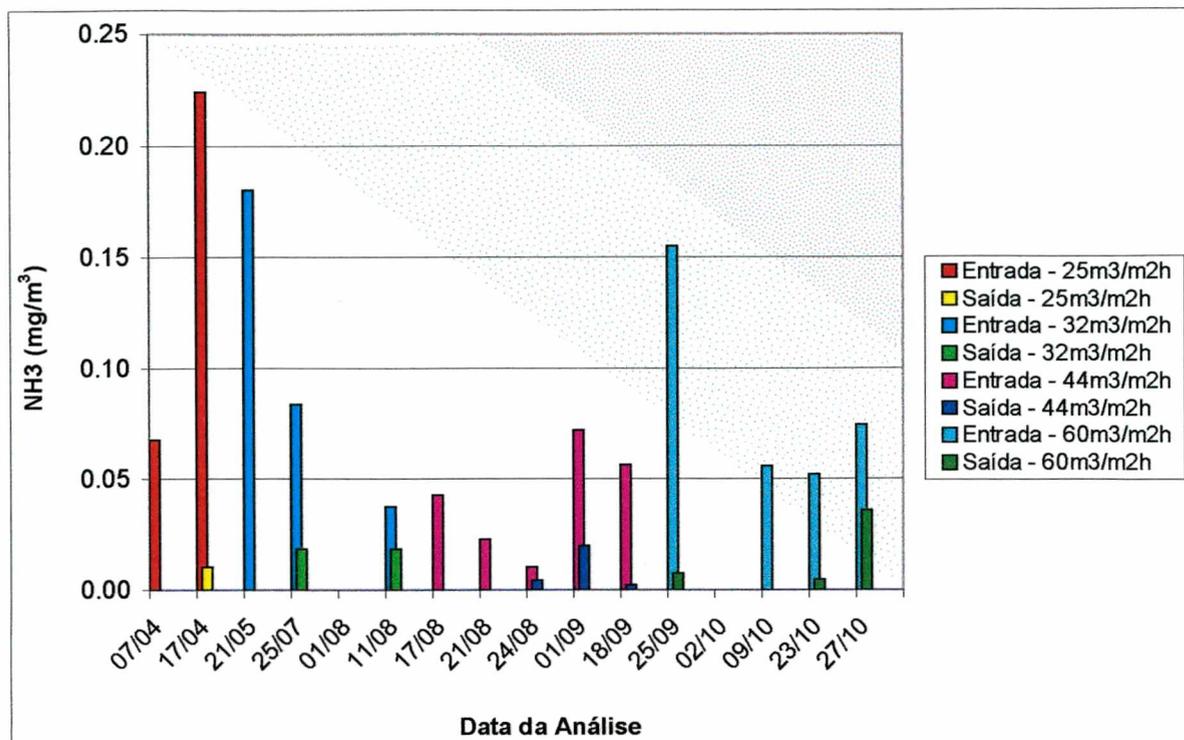


Figura 18: Evolução da concentração de NH₃ no biofiltro.

Quanto às taxas de aplicações de 32 m³/m²h e 44 m³/m²h, verificou-se uma acentuada queda na concentração da amônia, referente ao período de 01/agosto a 24/agosto onde foram constatados os baixos valores na temperatura ambiente, o que implicou na redução da atividade biológica, conforme descrito no item 5.4.1. A concentração máxima obtida para estas taxa de aplicação na entrada e saída do biofiltro foi respectivamente 0,180 mg/m³ e 0,036 mg/m³ e mínimas de 0,011 mg/m³ e 0,002 mg/m³ para a entrada e saída do biofiltro respectivamente.

Analisando a taxa de aplicação de 60 m³/m²h, verifica-se que o comportamento do biofiltro na redução da amônia foi bom, apresentando valores máximos respectivos para a entrada e a saída do biofiltro de 0,155 mg/m³ e 0,036 mg/m³ e valores mínimos para a entrada e saída do biofiltro de 0,052 mg/m³ e 0,005 mg/m³.

A eficiência de remoção da amônia no biofiltro com leito de turfa variou de 52% a 95%, a concentração máxima obtida na entrada do biofiltro foi 0,224 mg/m³ e 0,036 na saída e concentração mínima de 0,075 mg/m³ para a entrada e 0,007 na saída do biofiltro-piloto. As variações da taxa de aplicação 25 m³/m²h a 60 m³/m²h, não

interferiram no comportamento do biofiltro mantendo-se a concentração de amônia na saída inferior a 0,05 mg/m³.

Nota-se que o biofiltro-piloto com leito de turfa mostrou-se limitado na remoção da amônia. Estes resultados estão em conformidade com outros pesquisadores do sistema de biofiltração, uma vez que as bactérias nitrificantes responsáveis pela oxidação da amônia apresentam uma taxa de crescimento lenta (MCNEVIN & BARFORD, 2000).

5.4.3. Compostos Orgânicos Voláteis – COVs

A figura 19 apresenta a evolução da concentração do compostos orgânicos voláteis - COVs no biofiltro em função do tempo e as variações das taxas de aplicações. Por motivos técnicos não foi realizada a análise de COVs, em algumas datas na figura, isto justifica as lacunas em branco.

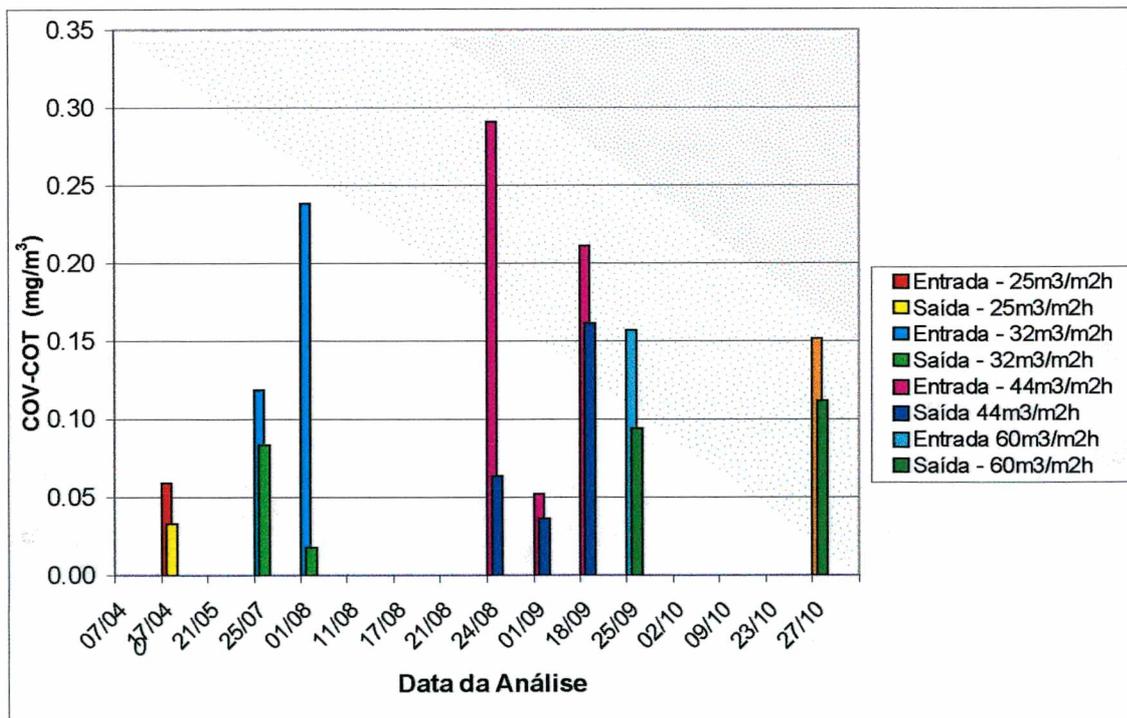


Figura 19: Evolução da concentração de COV no biofiltro.

A concentração dos compostos orgânicos voláteis (COVs), em termos de carbono orgânico dissolvido (COD) apresentou concentrações máximas na entrada e saída do biofiltro de $0,291 \text{ mg/m}^3$ e $0,162 \text{ mg/m}^3$ respectivamente e mínimas para a entrada e saída de $0,059 \text{ mg/m}^3$ e $0,017 \text{ mg/m}^3$.

Como pode ser observados os COVs apresentaram no afluente a mesma proporcionalidade ao efluente, exceto no período de baixa temperatura no ambiente 01/agosto a 24/agosto, onde a concentração de COVs no afluente foi bem maior que no efluente.

A eficiência obtida ao longo da operação no biofiltro variou de 23 a 53%. A taxa de aplicação não interferiu na concentração de COVs, pois os valores encontrados para a saída do biofiltro foram inferiores a $0,10 \text{ mg/m}^3$.

Segundo MCNEVIN & BARFORD, (2000), o biofiltro apresenta a capacidade de controlar as variações de carga sem afetar a eficiência na remoção dos COVs, confirmando o comportamento do biofiltro com leito de turfa.

De acordo com BOHN (1992), a eficiência de remoção dos COVs (álcoois, aldeídos, tricloroetilenos) pelo biofiltro varia de 90 a 99% de acordo com o material suporte utilizado. Nesta pesquisa foi desenvolvida uma metodologia para determinação dos COVs presente no gás, porém, não foi feita uma separação dos compostos específicos por análise cromatográfica, dificultando assim a análise da eficiência do biofiltro piloto com leito de turfa em relação aos COVs. Porém os resultados deste estudo apresentam valores de eficiências menores ao obtido na pesquisa anteriormente mencionada. Pode-se observar que provavelmente o composto que estará presente no biogás do tanque séptico seja os alcoóis.

5.5. Avaliação Olfatométrica

A figura 20 apresenta a evolução da intensidade odorante no biofiltro em função do tempo e as variações das taxas de aplicações. Não foi obtido resultado da taxa de aplicação de $25 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ devido a problemas técnicos.

A intensidade odorante no estudo do biofiltro variou ao longo do tempo. Nota-se, que as respostas quanto à taxa de aplicação foram variadas apresentando valores de intensidade para a taxa de aplicação de $32 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ de forte ou próximo a forte na entrada

do biofiltro e médios ou próximos a médio na saída do biofiltro. Para as taxas de aplicação de $44 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, a análise olfatométrica mostra que a intensidade na redução dos gases odoríferos foi quase imperceptível, uma vez que a entrada e a saída do biofiltro apresentam aproximadamente os mesmos valores. Este período de análise ocorreu no período de baixas temperaturas no ambiente, com pouca produção de H_2S e NH_3 , porém nota-se que a detecção dos gases mal odorantes é proveniente das concentrações elevadas de COVs neste período equivalente.

Quanto à aplicação da taxa olfatométrica de $60 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, os valores encontrados expressaram intensidades de médio a forte na entrada do biofiltro e medianos na saída do biofiltro. Consta-se também um acentuado aumento quanto à concentração de gases odoríferos na entrada e na saída do biofiltro-piloto.

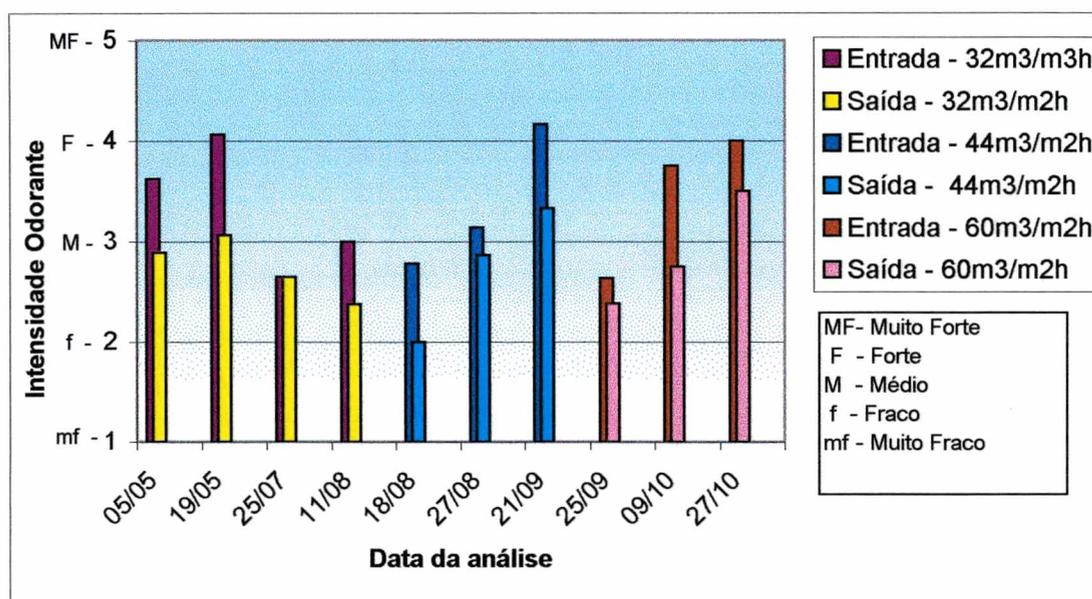


Figura 20: Avaliação da intensidade odorante no biofiltro.

Comparando-se os resultados de H_2S , NH_3 e COVs com a olfatometria, percebe-se que o principal elemento responsável pelos maus odores é o H_2S , colocando a amônia e os COVs em segundo grau de importância, isto é confirmado de acordo com os autores BELLI FILHO (1995).

Desta forma, a olfatometria constata que os principais elementos a serem atacados na redução dos maus odores são os que compreendem ao grupo dos sulfurados (H_2S , mercaptanas, sulfetos).

De acordo com os resultados obtidos na análise da intensidade odorante, verificou-se que houve redução dos maus odores das emissões gasosas provenientes do tanque séptico. Constando-se uma boa relação obtida entre a olfatometria e a análise química dos gases e, confirmando que os estudos com os odores podem ser uma ferramenta aplicada continuamente na avaliação da eficiência de um processo de tratamento dos gases odoríferos.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho apresentou uma alternativa de tratamento das emissões odorantes provenientes de um reator anaeróbio, através do processo de biodesodorização, constituído de um biofiltro com leito de turfa. O experimento foi realizado observando-se a eficiência do tratamento, quanto à redução de NH_3 , COVs, H_2S e da intensidade odorante. Foram testadas diferentes condições operacionais em termos de taxa de aplicação.

De acordo com o trabalho realizado, concluiu-se que:

- o biofiltro mostrou-se capaz de tratar os gases odoríferos com uma vazão de alimentação variando de 14 L/min à 31,5 L/min e tempos de contato de 70 a 30 segundos.
- houve redução dos compostos de NH_3 , H_2S e COVs apresentando eficiências médias 76%, 65% e 34% respectivamente.
- a avaliação da intensidade odorante, através da olfatometria, no biofiltro, apresentou valores de entrada médios a forte e na saída fraco a médio, confirmando que esta tecnologia é capaz de reduzir os incômodos odorantes em reatores anaeróbios. A análise olfatométrica manteve uma boa relação com as análises químicas, e tem como vantagem o fato de apresentar respostas do ser humano.

Assim, os resultados permitem concluir-se que o biofiltro com leito de turfa é uma alternativa potencialmente viável e promissora, apresentando facilidades de manutenção e boa eficiência na redução dos gases odoríferos. No entanto, há a necessidade de avançar nas pesquisas para um melhor entendimento e otimização do processo.

Assim sendo, na seqüência da pesquisa, recomenda-se:

- considerando que uma das dificuldades durante o estudo foi à descontinuidade da produção do biogás nos reatores anaeróbios, recomenda-se o estudo com o biofiltro em uma condição mais constante;
- acompanhamento quanto aos parâmetros, pH, temperatura, umidade, perda de carga, atividade microbiológica;
- novas pesquisas utilizando outro material suporte;
- metodologias analíticas mais precisas como a cromatografia gasosa e AGV;
- aperfeiçoar as condições analíticas, principalmente a amostragem do composto odorante.

ANEXOS

Tabela de resultados das análises das características das emissões dos odores no reator anaeróbio – H₂S.

Data	Concentração (mg/m³)
17/04	2,78
25/04	2,78
12/05	0,70
19/05	2,09
02/06	0,70
20/06	0,70
25/07	0,28
18/08	0,28
01/09	0,28
15/09	0,70
10/10	1,74
27/10	2,09

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELLI FILHO, P. Stokage et odeurs des déjections animales: cas du lisier de porc. Thèse (Doctorat Sciences Chimiques) – Université de Rennes, France 1995.

BELLI FILHO, P.; LISBOA, H. L. Avaliação de emissões odorantes. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v.3, n. 3, p. 101-106, out/dez. 1998.

BELLI FILHO, P; MARTIN, G. BIODESODORIZAÇÃO DE EMISSÕES GASOSAS. In: SIMPÓSIO ITALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 3, 1996, Gramado – Brasil.

BICHARA, M. J. Odores – parte I Aspectos básicos. Meio Ambiente Industrial, n. 6, p. 64-67, mai./jun. 1997.

BOHN, H. Consider biofiltration for decontaminating gases. Chemical Engineering Progress, p. 34-40, april. 1992.

BONNIN, C.; MARTIN, G; GRAGNIC, G. Bioépuration de gaz odorants de stations d'épuration d'eaux usées urbaines. SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR LA CARACTÉRISATION ET LA RÉDUCTION DES ÉMISSIONS D'ODEURS ET DE COV DANS L'INDUSTRIE DES PROCÉDÉS, II. 1993, Louvain-la Neuve-Belgique p. 1-14

BOUSCAREN, R. Les odeurs et la désodorisation. Tech. Sci. Meth., 1984. v6, p. 313-320.

CAMPOS, J. R., PAGLIUSIO, J. D. Tratamento de gases gerados em reatores anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. (coord). Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 464 p. : il. Projeto PROSAB.

CHAMBOLLE, T (coord.). Les odeurs et les nuisances olfactives. Cahiers Techniques de la Direction de la Prévention des Pollutions. MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT. n. 15, 1984

CHERNICHARO, C. A. Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246 p. (Princípios de Tratamento Biológico de Águas Residuárias; V. 5).

DEBRY, A. Les odeurs émanant des stations d'épuration: origine, analyse et traitement généralités et exemples concrets. La Tribune du Cebedeau, n. 432, p 427-444, novembre, 1979.

DUCHAMP, A.; JOURDAN, F.; GERVAIS, R. Anatomophysiologie et mécanismes de l'olfaction. In: MARTIN, G.; LAFFORT, P (coord.). Odeurs et désodorisation dans l'environnement. Paris: TEC & DOC-LAVOISIER, 1991. p.452

FANLO, J.L. Transfert et transformation d'hydrogène sulfuré en réacteurs biotiques. Application à la désodorisation par le biolavage et biofiltration, 1994. 185p. Thèse (Docteur Sciences pour l'Ingénieur) – Université du Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1994.

FELIERS, C., PATRIA, L., MORVAN, J., LAPLANCHE, A. Le peroxyde d'hydrogène en désodorisation: Rôle de la composition de l'eau de lavage sur le mécanisme d'action. In: CONGRÈS INTERNATIONAL L'EAU ET SA RÉUTILISATION, 3., 1999, Toulouse. Traitement des odeurs et des COV, 1999. p. 379-390.

FINLAYSON – PITTS, B. J., PITTS JUNIOR, J. N. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. New York : John Wiley & Sons, 1986.

FISCHER, K.; BARDTKE, D. Biodeodorization: the biofilter and its design. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM CHARACTERIZATION AND CONTROL OF ODORIFEROUS POLLUTANTS IN PROCESS INDUSTRIES, 1984, Louvain-la-Neuve – Belgium : Proceedings edited by SBF

GOSMANN, H. A. Estudos comparativos com bioesterqueira e esterqueira para armazenamento e valorização dos dejetos de suínos, 1997. (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC. Florianópolis: 1997.

HANGARTNER, M.; HARTUNG, J.; PADUCH, M. et. al. Scaling of odour intensity. In: Measurement of odour emission. proceeding of a workshop of the Ad Hoc EEC Group on odours. Zurich-Suisse, 1988.

HARREVELD, VAN; HEERES PAUL. European interlaboratory comparison of olfactometry – Overall results and implications. In: CONGRÈS INTERNATIONAL SUR LA CARACTÉRISATION ET LE CONTRÔLE DES ÉMISSIONS D'ODEURS ET DE COV, 4, 1997, Québec-Canada. p. 359-374.

HERMIA, J. Analyse olfactive: du nez humain au nez électronique. In: CONGRÈS INTERNATIONAL SUR LA CARACTÉRISATION ET LE CONTRÔLE DES ÉMISSIONS D'ODEURS ET DE COV, 4, 1997, Québec-Canada. p. 1-20

HESKETH, H. E., CROSS, F. L. Odor control including hazardous/Toxic odours. Pennsylvania: Technomic Publishing AG, 1989. p. 1-9.

HOBBS, P. J.; MISSELBROOK, T. M.; PAIN, B. F. Assessment of odours from livestock wastes by a photoionization detector, an electronic nose, olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry. J. Agric. Eng. Res., n. 60, p. 137-144. 1995

HOCKING, M. B. Handbook of chemical technology and pollution control. Canada. Department of Chemistry University of Victoria – 1998 by Academic Press.

JONES, M.; WATTS, P. J., SMITH, R. J. Quantification of odours from agricultural wastes. In: CONFERENCE ON ENGINEERING IN AGRICULTURE. Australie, 1992 p. 159-164.

KOE, L.C.C.; TAN, N.C. Odour generation potential of wastewaters. Water Researche, v. 24, n. 12, p. 1453-1458, 1990.

KOWAL, S. Désodorisation sur biofiltre à support consommable. Application du procédé base pour l'élimination de l'hydrogene sulfure. Thèse (Doctorat Chimie de l'Environnement) - Université de Provence, France: 1993.

LE CLOIREC, P (coord.). Les composés organiques volatils dans l'environnement. Nantes: Technique & Documentation, 1998. p. 573-591

LE CLOIREC, P.; FANLO, J.L.; DEGORGE-DUMAS, J. R. Odeurs et désodorisation industrielles. Ecole des Mines D'Alès, 1991.

LE CLOIREC, P; BELLI FILHO, P.; LISBOA, H. L. Tratamento dos odores e dos compostos orgânicos voláteis (COV) presentes no ar. In: SEMINÁRIO SOBRE ODORES E COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NO AR, 1999, Florianópolis – Brasil.

LEMASLE, M.; MARTIN, G. Epuration biologique des gaz malodorants: Epuration des gaz moyennement chargés en hidrogène sulfuré en présence d'ammoniac sur réacteur de tourbe. ENSC - Rennes, 1992.

MARIS, C., LAPLANCHE, A., BOUZAZA, A., MORVAN, J., BLOQUEL, M. Analyse de l'hydrogène sulfuré et des mercaptans, méthode simple et rapide pour l'autocontrôle. Rennes, 1994.

MARTIN, G., MORCEL, P., LAPLANCHE, A. Nuisances olfactives: procédés de traitement. E.N.S.C Rennes-France, 1991.

MARTIN, G.; LAFFORT, P. (coord). Odeurs et désodorisation dans l'environnement. Paris-France: TEC & DOC – Lavoisier, 1991. p.1-449.

MCNEVIM, D., BARFORD, J. Biofiltration as an odour abatement strategy. Biochemical Engineering Journal, n. 5, p. 231-242, março. 2000.

METCALF & EDDY. Tratamiento Y Depuración de las aguas residuales. España (Barcelona): Editorial Labor S. A., 1977. 837 p.

MIGAUD, V. Études de bioprocédés (filtres percolateurs et biolaveurs) de traitement de gaz – Approche des choix technologiques, 1996. p. 226. Thèse (Docteur Sciences Chimiques)- École Nationale Supérieure de Chimie- ENSC, Rennes, 1996.

MINER, J.R. A review of the literature on the nature and control of odors from pork production facilities. Corvallis (OR): The National Pork Produces Council, 1995. p. 118 . Capturado em 14 out. Online. Disponível na Internet <http://www.nppc.org/prod/environmentalsection/odorkiteview.html>.

NISHIMURA, S.; YODA, M. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber. Wat. Sci. Tech., v. 36, n. 6-7 . p. 349-357. 1997.

NORME AFNOR NF X43-101., Qualité de l'air. Mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux. Détermination du facteur de dilution au seuil de perception.

NORME AFNOR NF X43-103., Qualité de l'air. Mesurage de l'odeur d'une atmosphère gazeuse. Méthode supraliminaire.

NORME AFNOR NF X43-104., Qualité de l'air. Atmosphères odorantes. Méthode de prélèvement.

NORME ASTM. Designation: E 544-75. Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity.

NORME ASTM. Designation: E 679-91. Standard Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds by a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits.

NORME VDI 3881. Olfactometry. Odour Threshold Determination

NORME VDI 3882. Olfactometry. Determination of Odour Intensity.

ODORIZZI, G., ZORZI, G. Odour impact assessment from composting activity by olfactometric Analysis. In: 2000 SIDISA- INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SANITARY AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING, 5, 2000, Trento: Hyper Edizione, 2000. V. 5, p.277-283.

PROKOP, W. ODORS. In: Air Pollution Engineering Manual. USA, Air & Waste Manegement Association, 1996.

SCHOLTENS, R.; DEMMERS, T.G.M. Biofilters and air scrubbers in the netherlands. In: Odour And Ammonia Emissions From Livestock Farming, 1990, Netherlands : Elsevier Allied Science, p. 92-97.

STUETZ, R. M., FENNER, R. A., ENGIN, G. Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. Water Research, v. 33, n. 2, p. 453-451, maio. 1999

TURGEON, N.; FANLO, J.L.; LESSARD, P. et al. Traitement de mélanges gazeux odorants (NH₃ et H₂S) par biofiltration sur boues granulées. In: CONGRÈS INTERNATIONAL SUR LA CARACTÉRISATION ET LE CONTRÔLE DES ÉMISSIONS D'ODEURS ET DE COV, 4, 1997, Québec-Canada. p. 222-237

U.S. Environmental Protection Agency. Guide to field storage of biosolids and other organic by-products used in agriculture and for soil resource management. EPA/832-B-00-007, july, 2000. Appendix A – Odor characterization, assessment and sampling. Capturado em 17 novembro, Online. Disponível na Internet [http: // www.epa.gov/owm/bio/fsguide/appa.pdf](http://www.epa.gov/owm/bio/fsguide/appa.pdf).

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgotos- um manual para regiões de clima quente. Campina Grande: Editoração Eletrônica, 1994.

VIGNERON, S. The analysis of volatile pollutants (involving odours and dioxins) and dry control technologies of emissions. Material didatico do curso : European Degree Course in Eco-Integrated Mechanical Engineering. 33p. 1991. Material não publicado.

VIGNERON/ HERMIA/ CHAOUKI et. al. Characterization and control of odours and VOC in the process industries. Elsevier Science, p 49 – 59, 1994.

WANI, A. H.; BRANION, R. M. R.; LAU, A. K. Effects of periods of starvation and fluctuating hydrogen sulfide concentration on biofilter dynamics and performance. Journal of Hazardous Materials, n. 60, p. 287-303, 1998.