



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

**Tratamento Biológico de Odores
em Estações de Tratamento de Água Residuais**

Catarina Neves Pedroso

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária

Orientador Científico: Professora Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Lisboa, 2008

“There is nothing like odor to stir memories”

William McFree

Agradecimentos

Aos meus pais por toda a paciência, amizade e total disponibilidade. Vocês são a prova que apesar dos contratempos vale sempre a pena acreditar.

À professora Leonor Amaral pelo tempo dispensado, disponibilidade e amizade demonstradas ao longo dos meses de trabalho.

Ao Dr. José Jorge Duro da Costa pelo apoio incondicional, incentivo e importante estímulo científico.

A todos os meus amigos que nesta etapa importante estiveram sempre comigo.

Resumo

O odor libertado em consequência da drenagem e tratamento de águas residuais gera consequências indesejáveis quer a nível do ecossistema quer a nível da saúde e bem-estar das populações vizinhas. O tratamento de odores é por isso cada vez mais uma prioridade numa sociedade cada vez mais exigente.

Para o correcto e eficiente tratamento dos gases odoríferos é necessário medir e caracterizar o odor, recorrendo muitas vezes à conjugação de medições analíticas e sensoriais, nomeadamente recorrendo ao electronic nose.

Após a caracterização do odor e o conhecimento dos locais potências para a sua formação é necessário encaminhar e tratar o ar contaminado.

O presente trabalho visa, através de uma perspectiva evolutiva, caracterizar os principais mecanismos de tratamento de odor em ETAR, com especial destaque para o tratamento biológico. Os mecanismos de tratamento podem ser agrupados genericamente em físico-químico e térmico ou biológico.

O tratamento biológico de odores é aplicado através de mecanismos como; biofiltros convencionais, biofiltros humidificados, biomassa em suspensão e um novo mecanismo apenas testado à escala laboratorial as biomembranas. Neste trabalho é feita uma exposição detalhada dos referidos mecanismos, apresentando as suas potencialidades e limitações.

Palavras - chave:

Odores, medição do odor, H₂S, ETAR, tratamento biológico, biofiltros convencionais, biofiltros humidificados, biomassa em suspensão, biomembranas.

Abstract

Wastewater treatment processes produce odours, which can cause a nuisance to adjacent population and contribute to the ecosystem degradation.

Nowadays the odour treatment is a priority to our demanding society.

In order to determinate the efficiency of different waste gas treatment, the odour must be measured. Odour measurement techniques fall into two classes, sensory and analytical. These can both be measured by using an electronic nose.

After measuring and identifying the emission sources at a wastewater treatment plants, the odour requires treatment.

The present work characterizes the different kinds of waste gas treatment used in WWTP, focusing on the biological techniques.

The techniques used in waste gas treatment can be physical, chemical, thermal or biological.

In the biological treatment of odours, a biofilter, a biotrickling filter, a bioscrubber or a biomembrane can be used. This work will explore the advantages and disadvantages of these treatments.

Key - words:

Odour, odour measurement, H₂S, WWTP, biotreatment, biofilter, biotricklin filter, bioscrubber, biomembrane.

Simbologia e Anotações

Parâmetros

A	área do leito
a	área da interface específica por massa
CBO	carência bioquímica de oxigénio
C	concentração de composto odorante
C*	concentração de compostos voláteis na água em equilíbrio com a fase gasosa
CQO	carência química de oxigénio
D	profundidade do leito
OD	oxigénio dissolvido
EBRT	tempo de residência no leito
H	constante de Henry
K _L	coeficiente de transferência de massa
LR	taxa de atravessamento do leito
P	fracção molar na fase gasosa
p	fracção molar de gás dissolvido na fase líquida
Q	caudal de ar odorífero
R _v	taxa de volatilização
TSS	sólidos suspensos totais

Unidades

°C	grau Celsius °C = °K – 273,15
D/T	número de unidades de odor por m ³ de gás em condições padrão
ED50	dose efectiva
kPa	quilo (10 ³)Pascal , unidade de pressão
kPa/metro de leito	quilo (10 ³)Pascal por metro de leito de enchimento, unidade de perda de carga.

L/s	litro por segundo, unidade de medida de caudal
m ²	metro quadrado, unidade de medida de área
m ³	metro cúbico (10 ³ Litro), unidade de medida de volume
m/h	metro por hora, unidade de medida da velocidade
m/s	metro por segundo, unidade de medida da velocidade
mg/ m ³	miligrama (10 ⁻³ grama) por metro cúbico, unidade de medida de concentração
µg/m ³	micrograma (10 ⁻⁶ grama) por metro cúbico
mole/m ³	mole por metro cúbico
m ³ /s	metro cúbico por segundo , unidade de medida de caudal
ml m ⁻¹	mililitro (10 ⁻³ Litro) por minuto , unidade de caudal
m ³ / m ² h	metro cúbico por metro quadrado e por hora, unidade de medida de carga superficial
N m-1	Newton por metro, unidade de tensão por área
OU	unidade de odor
ppmv	parte por milhão, em peso concentrações em solução e em volume para concentrações gasosas
ppbv	parte por bilião, em peso de concentrações em solução e em volume para concentrações gasosas
MPN/ 100 mL	Número mais provável de microrganismos por 100 ml

Abreviaturas

COS	compostos orgânicos de enxofre
COV	compostos orgânicos voláteis
ETAR	estação de tratamento de águas residuais
VSC	compostos voláteis de enxofre

Índice

1. Introdução	1
2. Objectivos	11
3. Considerações sobre o odor	12
3.1 Percepção do odor	12
3.2 Medição do odor	14
3.2.1 <i>Medição analítica</i>	16
3.2.1.1 <i>Cromatografia gasosa e Espectrometria de massa</i>	16
3.2.2 <i>Medição Sensorial</i>	18
3.2.2.1 Intensidade	18
3.2.2.2 Concentração	21
3.2.2.3 Persistência	23
3.2.2.4 Característica	24
3.2.2.5 Tom hedónico	26
3.2.3 “Electronic nose”	26
3.3 Principais compostos odoríferos em águas residuais	28
3.3.1 <i>Sulfureto de hidrogénio</i>	30
3.3.2 <i>Outros compostos de enxofre</i>	33
3.3.3 <i>Amoníaco e outros compostos azotados</i>	34
3.3.4 <i>Outros compostos odoríferos</i>	34
4. Emissão de odores em ETAR	35
4.1 Emissão de odores na fase líquida	38
4.1.1 <i>Tratamento preliminar</i>	39
4.1.2 <i>Tratamento primário</i>	39
4.1.3 <i>Tratamento secundário</i>	40
4.2 Emissão de odores na fase sólida	42
4.2.1 <i>Espessamento</i>	42

4.2.2	<i>Estabilização</i>	43
4.2.2.1	Digestão aeróbia	43
4.2.2.2	Digestão anaeróbia	44
4.2.2.3	Estabilização química	44
4.2.3	<i>Desidratação</i>	45
5.	Tratamento de odores	46
5.1	Considerações gerais	46
5.2	Tratamentos físico-químicos e térmicos	49
5.2.1	<i>Adsorção em leito fixo</i>	50
5.2.2	<i>Diluição com ar atmosférico</i>	51
5.2.3	<i>Torres de lavagem</i>	51
5.2.4	<i>Oxidação térmica</i>	53
5.2.5	<i>Oxidação catalítica</i>	53
5.2.6	<i>Oxidação térmica com recuperação e regeneração de calor</i>	54
5.3	Tratamento biológico	61
5.3.1	<i>Biofiltros convencionais</i>	55
5.3.1.1	<i>Mecanismo de funcionamento</i>	56
5.3.1.2	<i>Parâmetros de dimensionamento</i>	59
5.3.1.3	<i>Temperatura</i>	61
5.3.1.4	Sistema de humidificação	61
5.3.1.5	Sistemas de ventilação, suporte e drenagem subterrânea	64
5.3.1.6	Meio de enchimento	69
5.3.1.6.1	Leito de solo	70
5.3.1.6.2	Leito orgânico composto	71
5.3.1.6.3	Leito sintético	71
5.3.1.6.4	Leito em bitorres	72
5.3.1.7	Mecanismo de Controlo	72
5.3.1.7.1	pH	72

5.3.1.7.2 Nutrientes	74
5.3.1.7.3 Leito	75
5.3.1.7.4 Monitorização	76
5.3.1.7.5 Outras características	76
<i>5.3.2 Biofiltros humidificados</i>	78
5.3.2.1 Mecanismo de funcionamento	78
5.3.2.2 Parâmetros de Dimensionamento	80
5.3.2.3 Meio de enchimento	83
5.3.2.4 Mecanismos de controlo	85
5.3.2.5 Outras características	86
<i>5.3.3 Biomassa em suspensão</i>	88
5.3.3.1 Mecanismo de funcionamento	88
5.3.3.2 Parâmetros de dimensionamento	91
5.3.3.3 Mecanismo de controlo	92
<i>5.3.4 Biomembranas</i>	93
5.3.4.1 Mecanismo de funcionamento	94
5.3.4.1.1 Membranas de microporos hidrofóbicos	95
5.3.4.1.2 Membranas densas	99
<i>5.3.5 Combinação de sistemas</i>	102
5.3.5.1 Biofiltros convencionais em linhas	102
5.3.5.2 Biofiltros convencionais e Biofiltros humidificados	102
6. Conclusão	105
Referências Bibliográficas	109
Anexos	115

Índice de Figuras

Figura 1 -	Esquema clássico de tratamento de água residual	3
Figura 2 -	Mecanismo humano de percepção do odor	13
Figura 3 -	Classificação dos métodos usados na detecção de compostos odoríferos	15
Figura 4 -	Exemplo da aplicação do método de escala dinâmica	19
Figura 5 -	Exemplo de olfactómetro	21
Figura 6 -	Exemplo do teste para determinação da razão de diluição	22
Figura 7 -	Exemplo da variação da concentração em diferentes mecanismos de tratamento biológico de odores	23
Figura 8 -	Gráfico da relação dose-resposta na escala de <i>n</i> -butanol	24
Figura 9 -	Exemplo da caracterização de odor à entrada do biofiltro	25
Figura 10 -	Exemplo da caracterização de odor à saída do biofiltro	25
Figura 11 -	Comparação do sistema olfactivo humano com sistema artificial de tipo Electronic Nose	27
Figura 12 -	Principal processo associado ao ciclo do enxofre em águas residuais e colectores	30
Figura 13 -	Principal mecanismo de degradação biológica no colector	31
Figura 14 -	Gráfico da emissão de odores em ETAR	39
Figura 15 -	Torre de adsorção de carvão activado	50
Figura 16 -	Torres de lavagem inseridas no sistema de desodorização da ETAR de Sesimbra	52
Figura 17 -	Diagrama simplificado do processo de biofiltração por biofiltro convencional	57
Figura 18 -	Diagrama do processo de biofiltração em bitorre	57
Figura 19 -	Estratificação do leito em função dos microrganismos	58
Figura 20 -	Exemplo do sistema de humedificação por spray	64
Figura 21 -	Colocação de sistema de suporte e distribuição de ar em ETAR, Arlington, Estado do Texas, USA	70
Figura 22 -	Diagrama simplificado do processo de biofiltração por biofiltro humedificado	79
Figura 23 -	Mecanismo biológico de remoção de compostos odoríferos em biofiltro humedificado	79
Figura 24 -	Leito de enchimento HD Q-PAC	85
Figura 25 -	Leito de enchimento de rocha vulcânica	85

Figura 26 - Diagrama simplificado do processo de biofiltração por biomassa em suspensão	89
Figura 27 - Diagrama simplificado de bioreator de membrana hidrofóbica	95
Figura 28 - Diagrama simplificado do mecanismo de difusão através da membrana	98
Figura 29 - Diagrama simplificado do mecanismo de difusão através da membrana de microporos hidrofóbicos	99
Figura 30 - Diagrama simplificado do mecanismo de difusão através da membrana de material denso	100
Figura 31 - Associação de biofiltros convencional em serie horizontal	102
Figura 32 - Diagrama simplificado da combinação de biofiltração hmidificada e biofiltração convencional	103

Índice de Quadros

Quadro 1 - Características típicas de águas residuais domésticas	4
Quadro 2 - Escala de referência <i>n</i> -butanol da intensidade de odor	20
Quadro 3 - Características dos principais compostos odoríferos resultantes do tratamento de águas residuais	29
Quadro 4 - Propriedades associadas aos compostos de enxofre	33
Quadro 5 - Métodos utilizados no tratamento de odores em ETAR	48
Quadro 6 - Valores admitidos de EBRT e LR admitidos em função do tipo de biofiltro	60
Quadro 7 - Características físicas óptimas do leito de enchimento de biofiltros	70
Quadro 8 - Vantagens e inconvenientes de biofiltros convencionais	77
Quadro 9 - Características de biofiltros humidificados	82
Quadro 10 - Vantagens e inconvenientes de biofiltros humidificados	88
Quadro 11 - Condições de operação de biofiltro de biomassa em suspensão para remoção de VOC	91
Quadro 12 - Parâmetros associados à remoção de sulfureto de hidrogénio em biofiltros de biomassa em suspensão	92
Quadro 13 - Vantagens e inconvenientes de reactores de biomassa em suspensão	93
Quadro 14 - Vantagens e inconvenientes de membranas	101

1. Introdução

O odor é um conceito dinâmico de amplo espectro e comporta diversas definições. Odor é o atributo organoléptico perceptível pelo órgão sensorial, na inspiração de determinadas substâncias voláteis (EN 13725, 2003). Para outros autores o conceito odor correlaciona a dinâmica do sistema olfactivo humano com a natureza química dos diferentes constituintes do ar (WEF, 2004).

Desde o início da humanidade que a deposição e tratamentos de resíduos, decorrentes da sua actividade, têm sido alvo de preocupação e crescente avanço. Dos resíduos produzidos pelo Homem o “esgoto” foi sempre uma das principais inquietações dada a sua estreita relação com a saúde. O impacto mais perceptível é a emissão de odores desagradáveis. A septicidade associada à falta de sistema de recolha e tratamento das águas residuais domésticas¹ foi responsável por várias epidemias a nível mundial como a peste negra, que durante século XIV dizimou cerca de 1/3 da população mundial.

O ar odorífero é de difícil definição e caracterização o que levou a comunidade científica a recorrer a determinados métodos uniformizadores para melhor o fazer. O odor está relacionado a percepção olfactiva dos indivíduos, sendo esta ineficiente para quantificar a diversidade de compostos que podem constituir o constituem.

Para caracterizar o odor existem duas formas, recorrendo ao método analítico ou recorrendo ao método sensorial ou olfactométrico. O método analítico caracteriza o odor através da quantificação dos seus diferentes compostos químicos com recurso à cromatografia gasosa e espectrometria de massa. O outro método, sensorial ou olfactométrico, é um método que caracteriza o odor recorrendo a parâmetros sensoriais como a concentração, intensidade, persistência, características e tom hedónico.

Dada a dificuldade e morosidade quer dos testes olfactométricos quer dos testes analíticos, existem actualmente dispositivos designados por “electronic nose”, conceito que combina o método olfactométrico e químico de forma electrónica de rápida detecção.

¹ Águas residuais domésticas são consideradas todas as águas residuais de instalações residenciais e serviços, essencialmente provenientes do metabolismo humano e de actividades domésticas.

A norma EN 13725 foi publicada em 2003, após sucessivos estudos sobre olfactometria, constitui um importante instrumento na quantificação sensorial do odor.

Após a determinação dos principais compostos odoríferos é imperativo que se proceda ao seu tratamento. Existe uma grande diversidade de mecanismos (físico-químicos, térmicos e biológicos) concebidos para a remoção de contaminantes odoríferos decorrentes de diversas actividades humanas, como a indústria, tratamento de resíduos e tratamento de águas residuais.

Durante o tratamento e drenagem de águas residuais, existem compostos odoríferos cujo efeito mais que desagradável pode ter graves impactes na saúde humana. Dos vários compostos que constituem o ar contaminado destacam-se o sulfureto de hidrogénio e outros compostos de enxofre, a amónia e compostos azotados, ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, cetonas (Mahin, 2001) (Ramel & Nomine, 2000) e compostos orgânicos voláteis (VOC).

No processo clássico de tratamento de águas residuais (domésticas, industriais e mistas) coexiste a fase líquida e a fase sólida e em ambas são emitidos odores.

O tratamento da fase líquida consiste na sucessão de 4 principais tipos de tratamentos (Figura 1) onde se dá a depuração da água residual prevenindo o aumento do consumo de oxigénio nas massas de água gerado pela descarga de efluente no meio receptor. O tratamento da fase sólida surge da necessidade de estabilizar e reduzir o resíduo produzido durante o tratamento da fase líquida.

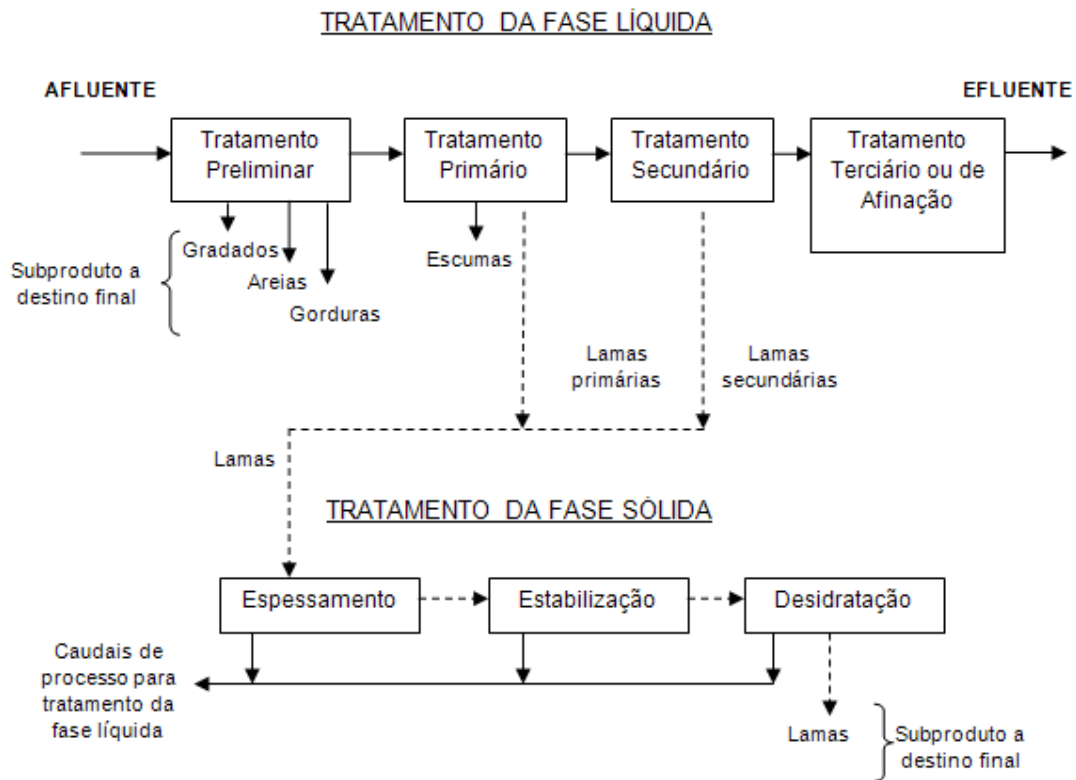


Figura 1 - Esquema clássico de tratamento de água residual.

Em ambas as fases são gerados compostos odoríferos cujo tratamento se assume cada vez mais uma prioridade, devido ao impacto negativo associada às estações tratamento de águas residuais e aos potenciais efeitos quer na população quer no ecossistema onde esta se encontra inserida.

A expansão de áreas residenciais em detrimento de áreas anteriormente destinadas a usos agrícolas ou industriais e o incumprimento das políticas de ordenamento do território ditaram que muitas vezes a localização das ETARs inseridas na malha urbana, o que torna prioritário a prevenção, contenção e tratamento dos gases odoríferos libertados. Se a ETAR for construída de raiz é necessário ter em conta as condições climáticas, com especial importância para a direcção e intensidade do vento, bem como a topografia associada ao local de implementação uma vez que os odores podem ser ainda detectados a quilómetros da fonte de emissão, ainda que sejam sobretudo detectados num raio de 500 m da fonte de emissão (Van Langenhove & De heyder, 2001). Se a ETAR já se encontrar em funcionamento a contenção e o aumento de caudal de ar odorífero a tratamento são medidas que poderão minimizar o impacto negativo gerado pela emissão de odores.

Os compostos odoríferos ao serem formados durante o transporte e tratamento de águas residuais estão intrinsecamente relacionados com a constituição das águas residuais. O Quadro 1 refere algumas das principais características associadas águas residuais domésticas.

Quadro 1 - Características típicas de águas residuais domésticas (Spellman, 1999).

Característica	Valor/ Característica típica
Cor	Cinzento
Odor	Húmido
OD	>1,0 mg/ L
pH	6,5 – 9,0
TSS	100 – 350 mg/ L
CBO	100 – 300 mg/ L
CQO	200 – 500 mg/L
Capitação	45- 78 gr CBO/hab.dia
Azoto total	20- 85 mg/ L
Fósforo total	6- 20 mg/ L
Coliformes fecais	500 000 – 3 000 000 MPN/ 100 mL

O sistema de drenagem pública de águas residuais é gerador de gases odoríferos devido à existência de longas condutas quer em pressão quer gravíticas, tempos de retenção elevados que promovem condições de anaerobiose, deficiente manutenção e descargas industriais (EN 12255-9, 2002).

Após ser conduzida através dos colectores pelo sistema de drenagem a água residual afluenta à ETAR inicia o processo de depuração.

Como mostra o esquema da Figura 1 durante o tratamento da fase líquida e após a obra de entrada tem início o tratamento preliminar, que inclui a remoção de gradados (sólidos grosseiros), areias e gorduras. O principal objectivo desta etapa é a protecção do sistema de tratamento a jusante, nomeadamente os equipamentos e tubagem. É um local

propício à formação de odores dado o elevado nível de turbulência que a água residual está sujeita após elevado tempo de retenção e condições de anaerobiose a que foi sujeita no sistema de drenagem (WEF, 2004). Dos resíduos gerados (gradados, areias e gorduras) os gradados e as areias têm especial impacto odorífero.

Devido à necessidade de remoção de sólidos sedimentáveis tem lugar a fase de tratamento primário que é a fase seguinte no tratamento clássico de águas residuais. O órgão onde ocorre o processo é denominado decantador/ clarificador primário, local onde se dá a libertação de odores devido à ampla interface ar-água que promove a transferência de contaminantes presentes na água residual para o ar circundante. Com a remoção de sólidos dá-se a conseqüente remoção de matéria orgânica a eles associada. Embora com baixo teor em sólidos facilmente sedimentáveis, a água residual possui ainda matéria orgânica, carbono e outros compostos instáveis.

O tratamento secundário ou biológico consiste no recurso a microrganismos para converter a matéria orgânica em solução em compostos estáveis de baixa energia e de fácil sedimentação (Metcalf & Eddy, 2003). Existe uma grande diversidade de sistemas associados a esta etapa. Os mais comuns são as lamas activadas que podem funcionar em regime de alta, média ou baixa carga, leitos percoladores, discos biológicos ou lagoas, estas podem ainda ser do tipo aeróbia, anaeróbia ou de estabilização. Dos vários sistemas enunciados de tratamento biológico as lamas activadas em regime de alta carga e as lagoas anaeróbias são os principais responsáveis pela emissão de compostos odoríferos, embora menos agressivos que os odores libertados durante o tratamento primário (WEF, 2004).

O tratamento terciário também designado por tratamento de afinação tem como objectivo a desinfecção e a remoção de nutrientes como o azoto e o fósforo (Metcalf & Eddy, 2003). Este nível de tratamento nem sempre é exigido, podendo revelar-se necessário devido as características associadas à água residual e/ou ao tipo de meio receptor onde a descarga vai ser efectuada.

Como mostra a Figura 1, em conseqüência do tratamento da fase líquida são produzidos resíduos sólidos, denominados lamas que são responsáveis pela emissão de grande parte dos compostos odoríferos resultantes do tratamento de águas residuais. O tratamento da fase sólida ou tratamento de lamas está directamente relacionado com o tipo de tratamento secundário implementado. Existe assim uma grande diversidade de

mecanismos e equipamentos a estes associados que devem ser criteriosamente escolhidos otimizando assim o processo e o custo a ele associado.

No tratamento clássico a primeira operação é o espessamento das lamas. Aqui os sólidos são concentrados através da diminuição do índice de água (Spellman, 2003). O espessamento pode ser processado, dependendo das características das lamas, através de três mecanismos; espessamento gravítico, flotação com ar dissolvido ou concentrador se sólidos.

Após a concentração das lamas, estas necessitam de ser digeridas ou estabilizadas. Durante a digestão das lamas (ver Figura 1) a matéria orgânica é estabilizada, o volume reduzido e os organismos patogénicos eliminados. O processo de estabilização de lamas inclui grande diversidade de mecanismos que dependem do processo escolhido. A digestão aeróbia, digestão anaeróbia e estabilização química são os mecanismos mais recorrentes (Spellman, 2003). Esta etapa é de extrema importância pois dela depende o aproveitamento das lamas, minimizando os custos de deposição final e permitindo a valorização destas, nomeadamente para o uso agrícola.

Os compostos odoríferos gerados nesta fase dependem do tipo de estabilização, sendo que durante a digestão anaeróbia os odores libertados são reduzidos devido ao processo decorrer em sistema fechado, na estabilização química com o recurso a agentes alcalinos os odores são de expressão reduzida embora existentes e característicos, como o caso da trimetil amina de cheiro a peixe podre (Kim *et al.*, 2003). Durante a digestão aeróbia os odores libertados são semelhantes ao tratamento biológico por lamas activadas, mas de maior intensidade.

Após serem estabilizadas as lamas ainda contem elevados níveis de água, sendo por isso necessário proceder ao processo de desidratação. É uma operação que tem unicamente como objectivo a redução do volume das lamas através da eliminação do índice de água. À semelhança das restantes operações de tratamento da fase sólida, também a desidratação tem associados alguns mecanismos/ equipamentos como os leitos de secagem, filtro banda, filtro prensa e centrífuga. Da eficiência deste processo depende a minimização de custos associados a destino final. A libertação de compostos odoríferos nesta etapa do tratamento está associada à própria lama e aos sobrenadantes.

A emissão de odores está presente em todas as etapas de tratamento de água residual (fase líquida e fase sólida). Após a captação de ar contaminado este é encaminhado para tratamento. Existe grande diversidade de tratamentos físico-químicos e biológicos aplicáveis a ar odorífero.

Após longas décadas recorrendo a tratamentos físicos, térmicos e sobretudo químicos, actualmente a adopção de sistemas biológicos para o tratamento de odores em ETAR, mais que uma recomendação é uma realidade (van Groenestijn & Kraakman, 2005).

Para o tratamento de odores por via físico-química e térmica existe grande diversidade de métodos. No tratamento físico de odores a adsorção, absorção e diluição são os principais mecanismos utilizados, embora a diluição com ar atmosférico não seja uma forma de tratamento, mas sim uma forma de dispersar e convirá assumir que durante muitos anos foi uma pratica recorrente.

A remoção de odores por oxidação química, a precipitação química de compostos de enxofre e a lavagem química em vários estágios (ácida, neutra e básica) são frequentemente utilizadas na purificação do ar odorífero em ETAR.

O recurso a oxidação térmica, a oxidação catalítica e a oxidação térmica com recuperação e regeneração de calor são as formas térmicas mais utilizadas na remoção de odores.

A eficácia da remoção de compostos odoríferos e os reduzidos custos de exploração associadas fazem do tratamento químico a forma mais comum de tratamento de odores em ETAR até final dos anos 80. A perigosidade decorrente do manuseamento de produtos químicos utilizados no tratamento químico do ar odorífero, como o ácido sulfúrico e hidróxido de sódio e os potenciais danos ambientais dos resíduos por eles gerados constituem um forte incentivo à adopção de mecanismos biológicos.

O tratamento biológico de odores consiste no aproveitamento da capacidade de alguns microrganismos (bactérias e fungos) degradarem compostos responsáveis pelo odor, nomeadamente o sulfureto de hidrogénio e VOC entre outros, obtendo assim energia para sobreviverem e transformando-os em subprodutos estáveis, comuns na atmosfera e inodoros, o dióxido de carbono e o vapor de água. É por isso considerado uma forma de tratamento ambientalmente sustentável ao contrário das restantes formas de tratamento (EPA , 2003). Outro factor importante é o custo, sendo o custo de exploração associada

ao tratamento biológico menos elevado quando comparado com o tratamento tradicional (físico-químico). Os microrganismos removem os contaminantes odoríferos através do seu consumo, embora o conceito seja simples a sua execução é complexa e requer alguns cuidados. Promover as condições ótimas para o desenvolvimento dos microrganismos, como temperatura, humidade, oxigénio, pH e nutrientes são importantes parâmetros a definir para potenciar o processo de biofiltração.

O tratamento biológico inclui o tratamento da fase de vapor (fase onde os contaminantes se encontram dispersos) e da fase líquida, facto comum a todos os mecanismos de tratamento biológico (WEF, 2004) Existem três principais tipos de mecanismos de tratamento biológico de odores aplicados a estações de tratamento de águas residuais, onde o seu desempenho está comprovado e documentado, são eles os biofiltros convencionais, os biofiltros humidificados e os biofiltros de biomassa em suspensão. Existe ainda outro mecanismo, as biomembranas, apenas estudadas à escala laboratorial, mas cujas vantagens já comprovadas constituem um enorme desafio à sua aplicação.

Os biofiltros estão disponíveis no mercado sob dois formatos, os biofiltros em contacto directo com ar ou biofiltros em torre, embora o princípio de funcionamento seja semelhante, os biofiltros em torre não se encontram sujeitos à vulnerabilidade do clima.

O mecanismo de remoção de compostos odoríferos é baseado em dois processos físicos, a adsorção do gás às partículas do leito e absorção das mesmas seguidas do processo biológico. Todo este processo pressupõe um tempo de residência no leito (EBRT) e uma taxa de atravessamento do leito (LR) mínimo que varia consoante o leito. A temperatura é outro importante factor pois trata-se de um processo biológico onde os microrganismos necessitam de manter condições ótimas e constantes para que a eficiência do processo não seja comprometida. Dada a necessidade dos microrganismos terem nível de humidade constante, para promover a adsorção do gás às partículas, o sistema de irrigação/humidificação é outro factor importante na concepção deste tipo de mecanismo. Como os microrganismos necessitam de ar atmosférico para processar e degradar os compostos odoríferos o sistema de ventilação e distribuição de ar é outro factor importante a ter em conta. Para proteger todo o sistema de administração de ar odorífero é necessário garantir o correcto encaminhamento e protecção do próprio equipamento, facto que impõem um correcto sistema de suporte e drenagem subterrânea.

Dada a grande diversidade de meios de enchimento e a variabilidade das suas características que influenciam o processo de tratamento é necessário especificar os tipos de materiais mais utilizados, são eles: solo; composto orgânico; compostos sintéticos e misturas de diversos materiais orgânicos.

Este mecanismo de tratamento trata caudais com compostos de enxofre a baixa concentração e promove a remoção com elevada eficiência de ácidos orgânicos, óxidos de azoto e outros compostos orgânicos.

O segundo mecanismo de tratamento biológico os biofiltros humidificados, à semelhança dos biofiltros convencionais e dos restantes mecanismos biológicos de remoção de odores, recorre à acção de microrganismos, com a particularidade da biomassa se encontrar suspensa no leito de enchimento e não no líquido recirculado. Neste tipo de dispositivo o meio de enchimento encontra-se confinado numa torre, o ar contaminado entra em contra corrente com o líquido de recirculação e os microrganismos que se encontram suspensos no meio de enchimento degradam o substrato. A diversidade de meios de enchimento e a complexidade deste mecanismo exigem a monitorização de inúmeros parâmetros como EBRT, pressão, taxa de recirculação entre outros. A remoção de sulfureto de hidrogénio a elevada concentração associada à elevada capacidade tampão constitui vantagens associadas a este tipo de mecanismo.

Os bioreactores de biomassa em suspensão ou bioscrubbers são outro mecanismo biológico de remoção de odores. Este permite promover maior adsorção de compostos odoríferos associado a um maior tempo de contacto dos microrganismos com o afluente a tratar. Este mecanismo é constituído por dois órgãos distintos: a torre de absorção e o reactor de biomassa em suspensão, sendo aqui que se dá a metabolização e degradação da maioria dos compostos odoríferos. A torre funciona como base de transferência dos contaminantes gasosos para a fase líquida. Os parâmetros associados aos bioscrubbers são o EBRT a velocidade superficial do gás, a carga de líquido entre outros. São especialmente eficazes na remoção de COV e compostos de baixo valor da constante de Henry.

As biomembranas são um mecanismo testado apenas à escala laboratorial. Constituem um potencial método de tratamento de odores com especial incidência para compostos voláteis de enxofre, cujo baixo valor limiar não permite o tratamento em biofiltros convencionais. Existe uma grande diversidade de membranas. O seu mecanismo de permeabilidade selectiva permite que apenas alguns componentes solúveis presentes na

fase gasosa passem através da membrana e sejam difundidos no biofilme presente na fase líquida, desencadeando assim o processo de oxidação biológica. Apenas testadas em laboratório, este mecanismo é eficiente na remoção de compostos como o tolueno e diclorometano.

A associação de determinados mecanismos biológicos (biofiltros convencionais e biofiltros humidificados) valorizando a aptidão de cada um para remover compostos específicos é uma prática recorrente que está directamente relacionada com as características do ar afluente.

Os odores libertados nas diversas fases de tratamento de águas residuais e após tratamento devem ser monitorizados, permitindo assim uma avaliação correcta da sua eficiência.

2. Objectivos

O presente trabalho foi desenvolvido com o objectivo de aprofundar conhecimentos na área do tratamento de compostos odoríferos gerados durante a fase de drenagem e a fase de tratamento de águas residuais.

Sendo uma área de conhecimento pouco explorada durante a formação académica esta constitui um desafio e uma forma de explorar novos conceitos.

Este trabalho tem como objectivo a exploração do conceito de tratamento biológico de odores. Para tal foi necessário o enquadramento deste numa perspectiva evolutiva do tipo de tratamento de odores, assim como a compreensão dos principais mecanismos actualmente aceites para caracterizar e quantificar o odor.

3. Considerações sobre o odor

O odor é a propriedade de um composto, definida em termos de estrutura química e concentração que afecta o olfacto. Estes compostos são referidos como odoríferos pelo facto de estimularem o olfacto humano (EN 13725, 2003).

Os efeitos desencadeados pelo odor no organismo humano dependem de um amplo conjunto de variáveis de difícil padronização. Cada individuo reage de uma forma diferente quando exposto a um determinado odor e a dada concentração.

A acção desencadeada pelo odor no organismo humano pode ser discreta e lenta ou agressiva e de curta duração. Se o organismo humano for exposto a baixa concentração de odor durante longos períodos de tempo o efeito pode variar entre o stress psicológico ou mesmo levar a danos irreversíveis no organismo. Se o limiar for elevado e de características ofensivas, pode levar à perda de apetite, náuseas, vómitos e perturbações mentais (Metcalf & Eddy, 2003).

Nem só a concentração e o tempo de exposição dificultam o processo de medição, a eles estão associadas as características e composição do odor.

Em ETAR o odor gerado é resultado de uma mistura complexa de compostos odorantes de difícil identificação.

3.1 Percepção do odor

O odor é a sensação que ocorre quando um composto odorante estimula os receptores olfactivos localizados no topo da cavidade nasal, o epitélio olfactivo (Pearce *et al.*, 2003).

O olfacto, um dos mais complexos sentidos humanos, é único em termos de estrutura e organização. Este desempenha um importante papel na defesa do organismo criando uma aversão natural a odores desagradáveis, sendo por isso responsável pela detecção de substâncias químicas no ar (WEF, 2004). O olfacto humano tem a capacidade de

reconhecer e distinguir 10 000 diferentes substâncias baseado apenas na sua qualidade (Pearce *et al.*, 2003).

O sistema olfativo humano envolve um complexo conjunto de órgãos sensoriais que percebem o ar odorífero conduzindo-os até ao nervo olfativo (nervo craniano). A percepção de um químico odorante depende da concentração e persistência do mesmo. A resposta emitida pelo nervo olfativo é o resultado do conjunto de estímulos eléctricos que desencadeiam uma acção potencial. Se a acção potencial tiver uma amplitude suficientemente elevada então o sinal é propagado ao longo do nervo.

Todos os sinais olfativos reúnem-se no bulbo olfativo e são posteriormente enviados para duas partes diferentes do cérebro, o hipotálamo (responsável pela emoção e resposta hormonal) e o córtex frontal (onde todas as sensações de experiências acumuladas são comparadas e onde o indivíduo reconhece um determinado odor e toma decisões sobre ele). A Figura 2 ilustra parte do mecanismo olfativo humano.

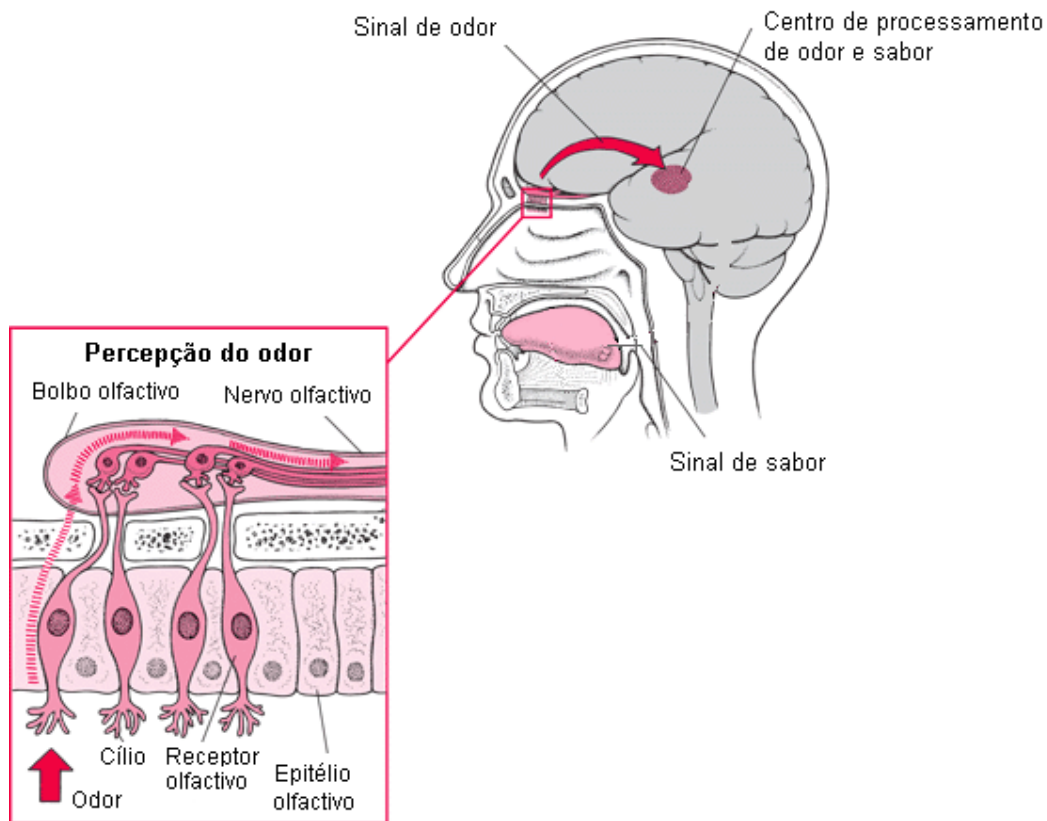


Figura 2 - Mecanismo humano de percepção do odor simplificado.

Grande parte do odor deve-se à mistura de inúmeros compostos químicos e não apenas a um composto. O olfacto humano tem capacidade de identificar vários compostos odoríferos, no entanto é necessário recorrer a um conjunto de métodos (analíticos e sensoriais) para identificar e quantificar os vários compostos que compõem o odor (Jinks & Laing, 2001).

3.2 Medição do odor

Chama-se odor a uma mistura complexa de vários químicos odorantes que cuja detecção e medição é complexa e em alguns casos impossível de quantificar (Bliss *et al.*, 1996).

O efeito psicológico causado na opinião pública devido à emissão de odores desagradáveis decorrentes do tratamento de águas residuais em ETAR, assim como outros efeitos desencadeados no organismo humano e no ecossistema envolvente conduz à necessidade de quantificar e tratar o ar odorífero.

Dadas as características dinâmicas do odor e as diferentes reacções que causa no organismo humano o conceito de odor foi alvo de diversas teorias entre a comunidade científica (Metcalf & Eddy, 2003). Na sequência da ambiguidade relativa ao odor, surgiu a Norma EN 13725 que define parâmetros do odor assim como os métodos de análise e respectiva quantificação.

Para uma correcta quantificação do odor é necessária uma correcta amostragem. O plano de amostragem deve ser representativo e adequado ao objectivo. A recolha de amostras de ar odorífero em pontos estratégicos da ETAR pode ser feita recorrendo a sacos próprios onde a amostra é injectada e mantida em vácuo, sendo posteriormente submetida a análise química ou sensorial (Stuetz *et al.*, 1999). Para analisar o odor podem seguir-se dois métodos, o método analítico e o método sensorial como mostra a Figura 3.

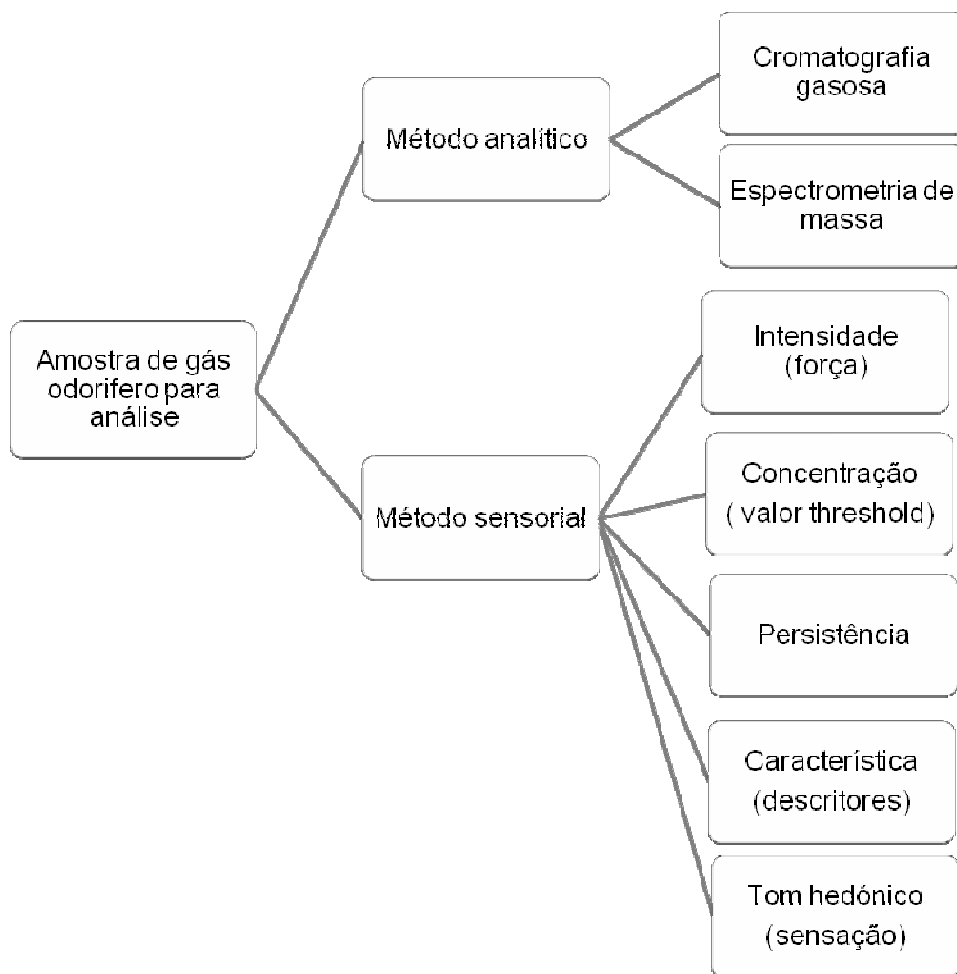


Figura 3 - Classificação dos métodos usados na detecção de compostos odoríferos (Metcalf & Eddy, 2003).

O método analítico tem como objectivo a identificação dos vários compostos que compõem a mistura odorífera recorrendo a análises químicas. Existe uma grande diversidade de técnicas aplicáveis à determinação química dos compostos odoríferos, mas os mais utilizados são a cromatografia gasosa (GC) e a espectrometria de massa (MS), sendo por vezes necessário recorrer a ambas.

Outro método tem por base a percepção do odor e depende do olfacto humano, é por isso um método sensorial. No método olfactométrico os compostos podem ser determinados de forma objectiva, onde a opinião dos indivíduos é minimizada (EN 13725, 2003) como a concentração, intensidade, persistência e característica (WEF, 2004), ou através de métodos subjectivos como o tom hedónico (WEF, 2004).

3.2.1 Medição analítica

A determinação analítica recorre a métodos químicos para quantificar o ar odorífero. Da grande diversidade de métodos químicos que permitem identificar diferentes componentes de uma mistura a cromatografia gasosa e a espectrometria de massa e a junção de ambas são consideradas as técnicas clássicas na análise quantitativa do odor.

3.2.1.1 Cromatografia gasosa e Espectrometria de massa

Dada a complexidade da mistura que muitas vezes compõem o odor é necessário recorrer a técnicas separativas para identificar os seus constituintes.

A cromatografia insere-se num grupo particular de técnicas separativas, onde os vários componentes da mistura são distribuídos por duas fases uma móvel e outra estacionária. A separação é baseada no movimento relativo do composto nestas duas fases (Gonçalves, 2001).

A cromatografia gasosa consiste na vaporização da amostra e injeção no topo da coluna cromatográfica, dando-se a eluição com a fase móvel arrastadora (Gonçalves, 2001). No Quadro A do anexo II, encontra-se um exemplo de um cromatograma que identifica diferentes compostos odoríferos após o tratamento biológico em bioreactor de biomassa suspensa, biofiltro convencional e adsorção em carvão activado.

Para ser determinado através de cromatografia gasosa o odor necessita muitas vezes de ser pré concentrado através da passagem de grande volume de ar odorífero por material absorvente. Existem compostos odoríferos cujo nível limiar é reduzido, não podendo assim ser concentrados, facto que torna este método limitante (Young, 1984).

A espectrometria de massa (MS) dentro das técnicas analíticas é talvez a de maior aplicabilidade uma vez que permite obter informação sobre a composição elementar de várias amostras, as estruturas de moléculas inorgânicas e orgânicas (caso da maioria dos compostos odoríferos) e biológicas, a composição quantitativa e qualitativa de misturas complexas, estrutura e composição de superfícies sólidas das amostras.

A espectrometria de massa permite igualmente determinar com grande precisão a massa atômica dos elementos que compõem a mistura assim como distinguir as massas dos isótopos do mesmo elemento, sendo uma grande vantagem na quantificação e determinação dos compostos odoríferos.

A associação das duas técnicas cromatografia e espectrometria de massa visa potenciar os resultados obtidos, sem quebra da capacidade de nenhum deles.

A cromatografia permite uma separação ideal, enquanto a espectrometria identifica os principais constituintes separados (Rouessac & Rouessac, 2001).

Esta associação é muito comum na determinação e quantificação de odores em ETAR pois permite a avaliação precisa e completa dos resultados.

3.2.2 Medição Sensorial

O odor é o atributo organoléptico perceptível pelo órgão sensorial, na inspiração de determinadas substâncias voláteis (EN 13725, 2003).

A medição sensorial recorre ao olfacto humano para detectar odores. Este importante sentido está directamente relacionado com as propriedades do odor vividas pelo indivíduo. Existe um amplo conjunto de factores que influenciam a percepção do odor. Um dos principais é a variabilidade do sentido de indivíduo para indivíduo. Outros factores como o ambiente envolvente, a ordem como as amostras são apresentadas e o caudal de ar inalado podem igualmente influenciar o olfacto humano (Gostelow *et al.*, 2001).

Existem duas grandes categorias na medição sensorial, a medição onde o nariz é único meio de determinação e a opinião do indivíduo é essencial, a medição subjectiva (Koe, 1989) e a medição objectiva onde ao órgão olfactivo são associados um conjunto de equipamentos que juntamente com o olfacto humano permitem a sua caracterização, aqui a opinião do indivíduo é minimizada.

A medição subjectiva inclui o tom hedónico e a medição objectiva a intensidade, concentração, persistência e características.

3.2.2.1 Intensidade

A intensidade do odor é medida através de uma escala que varia 1 a 8 e varia de muito fraco a muito forte respectivamente.

A determinação da intensidade do odor pode ser feita através de dois métodos: o método de escala dinâmica e o método de escala estatística (ASTM, 1999).

O método de escala dinâmica recorre ao dispositivo olfactométrico de fluxo contínuo com um odorante padrão (butanol) que é apresentado ao indivíduo. Este compara a intensidade do odor da amostra, de concentração definida, com um odorante padrão fornecido pelo olfactometria, como ilustra a Figura 4.



Figura 4 - Exemplo da aplicação do método de escala dinâmica.

O método de escala estatística utiliza uma bateria de frascos com diluições fixas de um composto odorante padrão em água. Quer investigadores de campo quer laboratórios credenciados recorrem a esta técnica assim devido ao baixo custo e simplicidade da técnica quando comparada com o método de escala dinâmica (Turk *et al.*, 1980).

Os resultados da determinação do odor são expressos em ppm (partes por milhão) de butanol no ar ($1\text{ppm}=1\text{butanol}= 3,03 \text{ mg/m}^3$).

Um valor elevado de butanol significa um odor forte, enquanto um baixo valor de butanol indica que o odor é fraco (WEF, 2004).

A intensidade do odor é determinada com base na escala de n-butanol e encontra-se discriminada no Quadro 2.

Quadro 2 - Escala de referência *n*-butanol da intensidade de odor (ASTM E544-88).

Valor de referência na escala de <i>n</i> - Butanol	Concentração de <i>n</i> - Butanol no ar (ppm)	Identificação	Descrição da intensidade de odor
n=1	15	Muito fraco	Composto odorante presente no ar pouco perceptível. Só é detectado com aparelhos específicos.
n=2	30	Muito ligeiro	Composto odorante presente no ar que activa o olfacto e onde as características não se distinguem.
n=3	60	Ligeiro	Composto odorante presente no ar que activa o olfacto, existem características distintas e definitivas, mas não necessariamente desagradáveis aquando de curta exposição (necessita de ser reconhecido por limiar).
n=4	120	Ligeiro a moderado	Composto odorante presente no ar que activa o olfacto e existem características distintas e definitivas e por vezes desagradáveis.
n=5	250	Moderado	Composto odorante presente no ar que facilmente activa o olfacto, muito distinto e tende a ser desagradável e/ou irritante.
n=6	500	Moderado a forte	Composto odorante presente no ar que facilmente activa o olfacto, muito distinto, tende a ser desagradável é precedido de sensação de pungência, necessidade de ser evitado.
n=7	1 000	Forte	Composto odorante presente no ar desagradável onde existe a necessidade de ser evitado completamente.
n=8	2 000	Muito forte	Composto odorante presente no ar de presença forte, insuportável e intolerante mesmo durante curta exposição.

3.2.2.2 Concentração

O parâmetro mais recorrente em testes de odor é a concentração do odor. A concentração de odor é definida como o número de unidades de odor por metro cúbico de gás em condições padrão (EN 13725, 2003), é expressa em D/T.

Para a determinação deste parâmetro é necessário recorrer a um olfactómetro, como mostra a Figura 5 ou de outro tipo, dada a enorme diversidade existente no mercado.

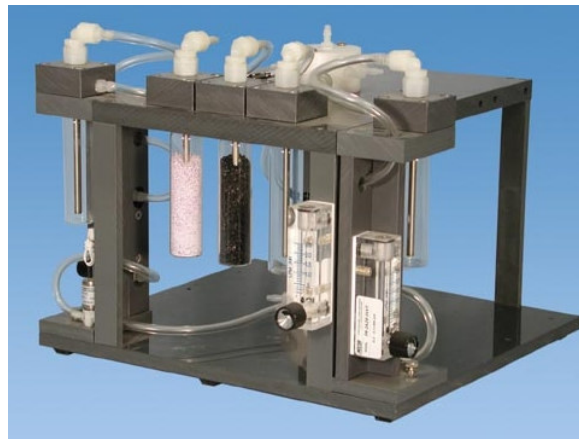


Figura 5 - Exemplo de olfactómetro.

O olfactómetro simula em laboratório a diluição do odor presente no ar ambiente. O cálculo do factor de diluição é baseado na razão do total de ar que flui no sistema e a amostra contendo odor (Dravnieks *et al.*, 1986).

$$\text{Factor de diluição} = \frac{\text{Volume de diluição} + \text{Valor da amostra contendo odor}}{\text{Volume da amostra contendo odor}} - 2$$

(Equação 1)

O factor de diluição pode ser expresso em unidades de odor (OU), dose efectiva (ED50) ou na razão diluição/ limiar (D/T) (ASTM, 1991) e é calculado através da equação 1.

Existem diferentes factores de diluição associados a diferentes níveis de diluição olfactométrica.

Durante um teste de odor os indivíduos que nele participam, acompanhados por um técnico, como mostra a Figura 6, cheiram três amostras. Uma amostra contendo

determinado odor descarregado pelo olfactómetro e duas amostras sem odor. Das três amostras o indivíduo tem de escolher uma que difira das outras duas. (ASTM, 1991). A este método estatístico dá-se o nome de escolha triangular forçada.

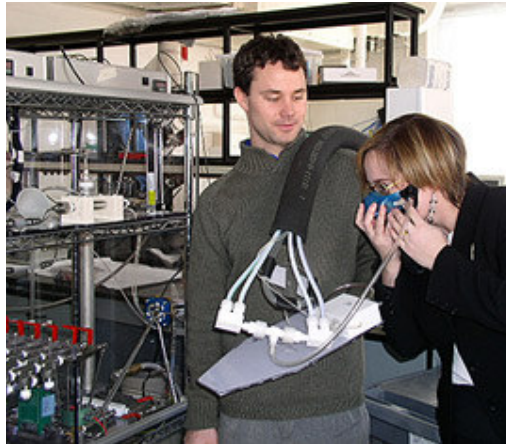


Figura 6 - Exemplo do teste para determinação da razão de diluição.

Após a primeira determinação, o indivíduo cheira sucessivas amostras, contendo níveis de concentração de odor crescente, ou seja, com níveis de diluição menores (i.e., 2 vezes mais elevado que o anterior) e recorrendo ao método estatístico acima referido.

Um factor de diluição elevado (i.e., 6 500, nível 1, $\log(65\ 000) = 4.8$) representa uma alta diluição da amostra contendo odor, o que indica que o indivíduo está uma grande distância do local das emissões do odor. Um baixo factor de diluição (i.e., 8, nível 14, $\log(8) = 0.9$) representa uma pequena diluição da amostra de odor o que indicia que o indivíduo se encontra próximo do local de emissão do odor.

A determinação da concentração mínima de odor perceptível pelo olfacto humano é uma estimativa do número de diluições necessárias para detectar o odor presente na amostra de ar odorífero (WEF, 2004).

O valor da concentração mínima de odor perceptível pelo olfacto humano numa amostra de ar odorífero é maior que o valor de referência devido ao maior número de diluições necessárias para efectuar um odor notável a partir de um ar livre de odor.

Uma concentração elevada de odor representa um odor forte e a um odor fraco corresponde uma baixa concentração de odor.

A concentração de odor é um parâmetro importante para determinação da eficiência do tratamento aplicado ao odor. A Figura 7 é exemplo da avaliação de dois tipos de tratamento biológico com base neste parâmetro.

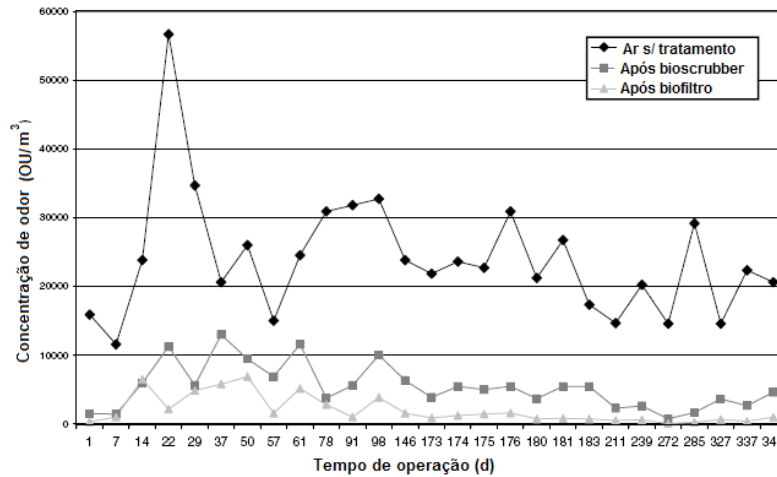


Figura 7 - Exemplo da variação da concentração em diferentes mecanismos de tratamento biológico de odores (Renau *et al.*, 2005).

3.2.2.3 Persistência

A persistência do odor é a razão entre a concentração e a intensidade do odor.

A intensidade do odor aumenta com o aumento da concentração do odor contudo essa relação não é linear (Gostelow *et al.*, 2001).

A relação entre a intensidade e concentração do odor pode ser explicada através da lei de Steven. Traduzida pela equação 2.

$$I = k C^n$$

(Equação 2)

Onde,

I= intensidade do odor

C= concentração do composto odorante (mg/m³)

k e n= constantes que diferem consoante o tipo de composto odorífero ou mistura compostos odoríferos

A persistência do odor pode ser representada através de uma função “dose-resposta”. Esta função é obtida através da determinação da intensidade do odor a diferentes diluições e com a máxima força.

A Figura 8 representa a relação entre a dose e a intensidade do odor na escala de *n*-Butanol (Dravnieks *et al.* 1986).

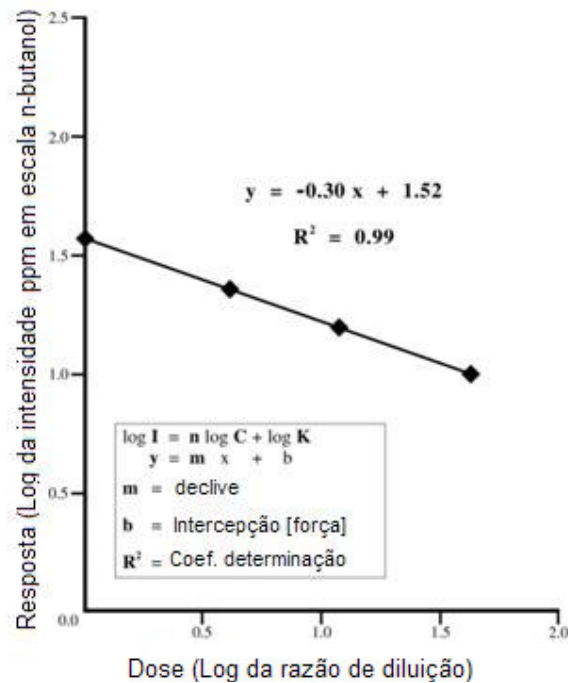


Figura 8 - Gráfico da relação dose-resposta na escala de *n*-butanol (Dravnieks & Jark, 1980).

A relação entre a concentração de um odor (dose), expressa em logaritmo da razão de diluição e a intensidade de odor (resposta), dada em logaritmo de ppm de *n*-butanol, originam uma recta de declive negativo, cujo declive traduz a persistência do odor (Dravnieks *et al.*,1986).

3.2.2.4 Característica

A característica do odor é a medida qualitativa do cheiro de um determinado composto odorífero (WEF, 2004). Um odor pode ser caracterizado recorrendo a referencial de

descritores de gosto e sensação. A percepção de gosto é obtida através da evolução do cheiro de um determinado odor.

Um odor pode ser descrito através de oito características: vegetal, frutado, floral, medicinal, químico, peixe, ofensivo e a terra (IAWPRC, 1986). Cada uma destas características pode ainda ser caracterizada por outras subcategorias.

A Figura 9 e 10 mostram forma como odor pode ser determinado com base nas suas características.

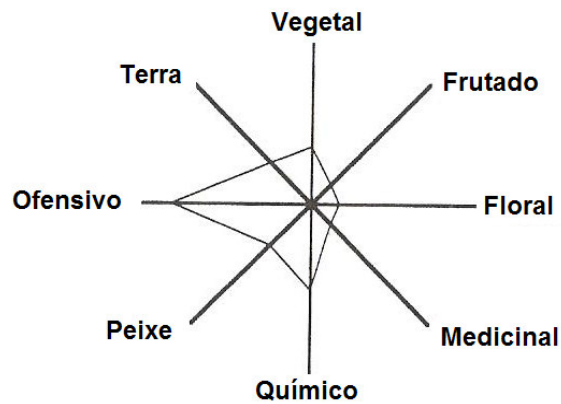


Figura 9 - Exemplo da caracterização de odor à entrada do biofiltro (WEF, 2004).

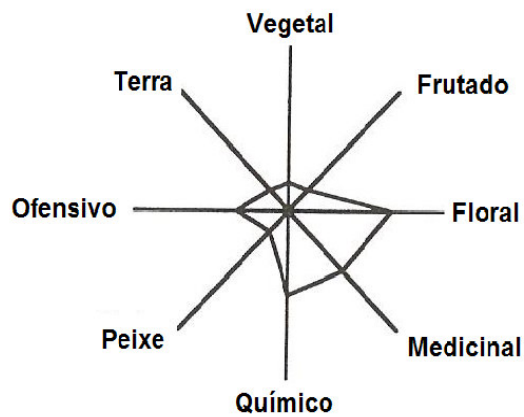


Figura 10 - Exemplo da caracterização de odor à saída do biofiltro (WEF, 2004).

3.2.2.5 Tom hedónico

A medida relativa do grau de agradabilidade/desagradabilidades de um composto odorífero é designada por tom hedónico.

Para a classificação do tom hedónico recorre-se a uma escala quantitativa, de valores compreendidos entre +4 e -4. O valor mais elevado da escala, +4, é atribuído ao cheiro de pão quente, enquanto o valor mais baixo, -4, é atribuído a peixe podre. É uma escala dinâmica que varia de acordo com o indivíduo. Um odor pode ser agradável a baixa concentração e desagradável quando a concentração é elevada ou quando a exposição é prolongada.

3.2.3 Eletronic nose

O “electronic nose” é um método expedito e eficiente na determinação do odor.

Este método é considerado um analisador sensorial uma vez que recorre ao princípio de funcionamento do sistema olfactivo humano para detectar um odor (Stuetz & Fenner, 1998).

A Figura 11 ilustra o mecanismo de funcionamento de electronic nose comparado com o sistema olfactivo humano.

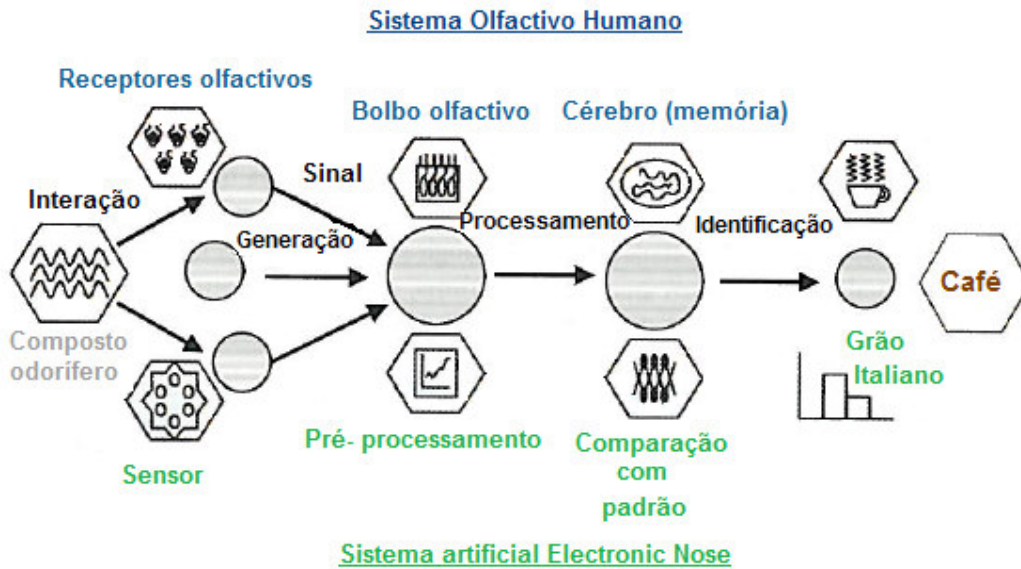


Figura 11 - Comparação do sistema olfactivo humano com sistema artificial de tipo electronic nose (Pearce *et al.*, 2003).

O “electronic nose” recorre a um sensor químico e um sistema informático de reconhecimento. O sensor químico simula as proteínas presentes nos receptores olfactivos humanos, faz pré processamento da informação a comparação com o padrão que culmina na identificação dos compostos odorantes que constituem a mistura (Littarru, 2007).

3.3 Principais compostos odoríferos em águas residuais

O conceito de odor é bastante abrangente uma vez que envolve um conjunto complexo de variáveis dinâmicas que tocam diferentes parâmetros do ambiente envolvente.

Durante o transporte e tratamento de águas residuais são produzidos odores devido à degradação de matéria orgânica por microrganismos em condições anaeróbias. As águas residuais industriais também podem conter constituinte que exalam fortes odores. O fenómeno da septicidade pode ser acelerado devido a factores como altas temperatura, elevada concentração de CBO e presença de compostos químicos redutores. A gama de compostos químicos responsáveis pelo odor é muito vasta e inclui como principais constituintes o sulfureto de hidrogénio, amoníaco, compostos orgânicos sulfurados, tióis (mercaptanos entre outros), aminas, indol e escatol, ácidos gordos voláteis e outros compostos orgânicos (EN 12255-9, 2002).

Os compostos odoríferos são libertados em todas as fases do processo desde o transporte ao tratamento de águas residuais (WEF, 2004).

Águas residuais domésticas e industriais contêm odores considerados desagradáveis. Estes odores estão ligados a processos de anaerobiose (WEF, 2004).

Compostos como o sulfureto de hidrogénio, indol, escatol, ácidos orgânicos, esteris, álcoois e aldeídos são contaminantes odoríferos presentes em águas residuais.

No quadro 3 estão presentes os principais compostos odoríferos resultantes do tratamento e transporte de águas residuais bem como algumas características a eles associadas.

Quadro 3 - Características dos principais compostos odoríferos resultantes do tratamento de águas residuais (Gray, 2004).

Nome do Composto	Fórmula química	Peso Molecular (g/mol)	Limite de detecção (µg/m ³)	Odor Característico
Amoníaco	NH ₃	17,0	100-11 600	Acre, irritante
Cloro	Cl ₂	71,0	-	Pungente, sufocante
Clorofenol	ClC ₆ H ₄ OH	128,56	-	Medicinal
Sulfureto de dimetilo	CH ₃ -S- CH ₃	62	0,34-1,1	Vegetais em decomposição
Sulfureto de difenol	(C ₆ H ₅) ₂ S	186	-	Desagradável
Mercaptano de etilo	CH ₃ CH ₂ - SH	62	0,043	Vegetais em decomposição
Sulfureto de etilo	(C ₂ H ₅) ₂ SH	90,21	-	Nauseabundo
Sulfureto de hidrogenio	H ₂ S	34	0,76	Ovos podres
Indol	C ₈ H ₇ NH	117	7,1	Fecal, nauseabundo
Metil amina	CH ₃ NH ₂	31	1,2-65	Peixe em putrefacção
Mercaptano de metilo	CH ₃ SH	48	0,003-38	Vegetais em decomposição
Escatol	C ₉ H ₉ N	131	0,012-0,35	Fecal, nauseabundo
Dioxido de enxofre	SO ₂	64,07	-	Pungente, irritante
Tiocresol	CH ₃ - C ₆ H ₄ - SH	124	-	Irritante
Trimetil amina	(CH ₃) ₃ N	59	-	Pungente, peixe em putrefacção

3.3.1 Sulfureto de hidrogénio

O sulfureto de hidrogénio (H_2S) é o composto odorífero mais comum no sistema de recolha e tratamento de águas residuais.

As suas características são bem conhecidas e concentração pode ser facilmente determinada (WEF, 2004).

O processo associado ao ciclo do enxofre presente quer a nível de colectores quer a nível do tratamento de águas residuais encontra-se sumariamente descrito na Figura 12.

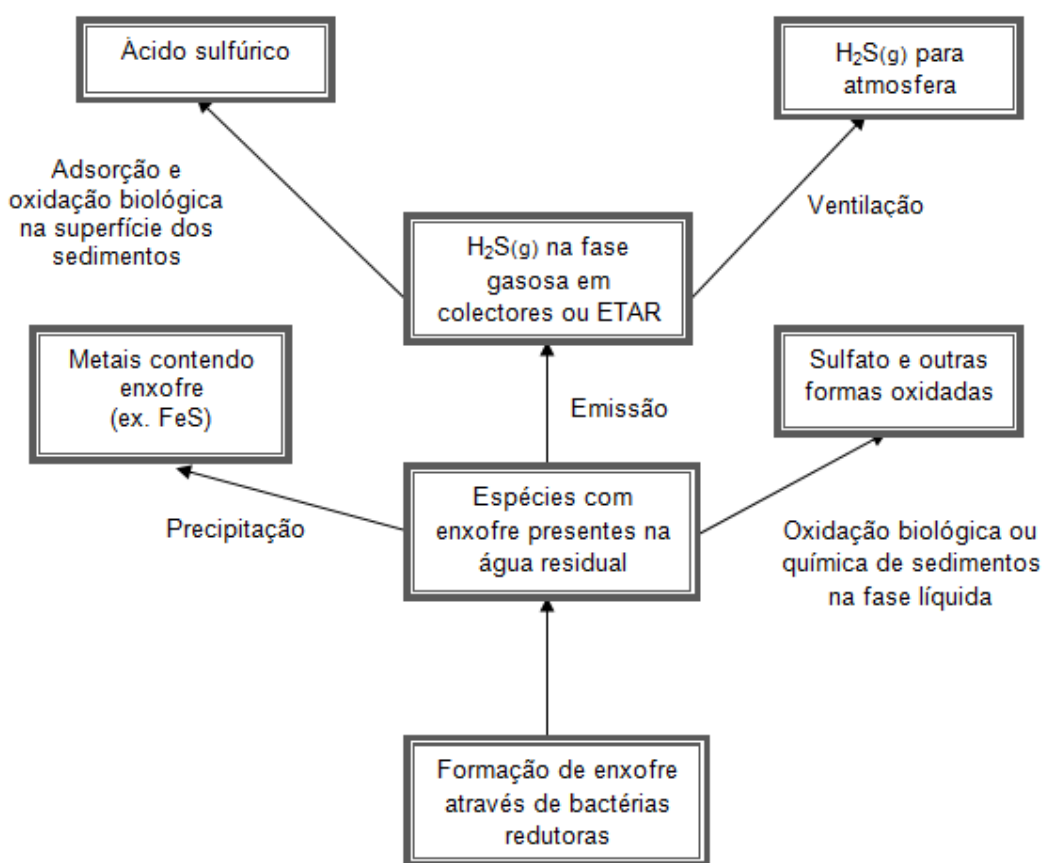
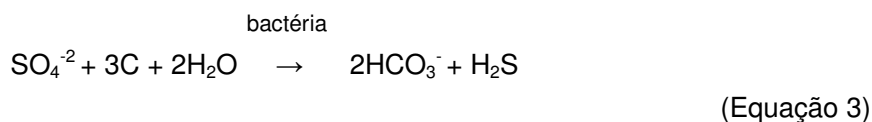


Figura 12 - Principal processo associado ao ciclo do enxofre em águas residuais e colectores (Yongsiri *et al.*, 2004).

O sulfureto de hidrogénio é gerado através da redução biológica do ião sulfato (SO_4^{2-}) ou do ião tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) em condições anaeróbias. As bactérias do género *Desulfovibrio sp.* são as principais responsáveis pela maioria das reduções do ião sulfato. Este processo é traduzido pela equação 3.



Nos colectores, a formação de sulfureto ocorre numa fina camada que se deposita no tubo, na interface lama tubo.

Se a água residual tiver oxigénio dissolvido (baixo valor de CBO) desenvolve-se, junto das paredes do tubo, um biofilme aeróbio como mostra a Figura 13.

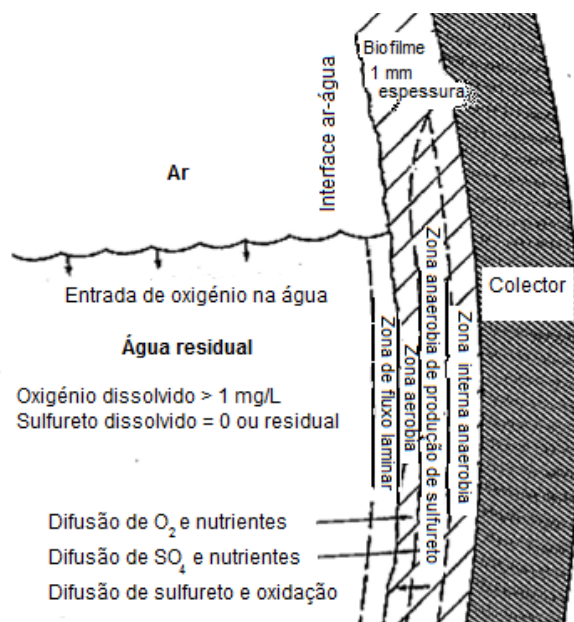


Figura 13 - Principal mecanismo de degradação biológica no colector (Witherspoon *et al.*, 2004).

A formação de sulfureto é influenciada por parâmetros como a concentração de matéria orgânica e nutrientes, concentração de sulfato, temperatura, oxigénio dissolvido e tempo de retenção.

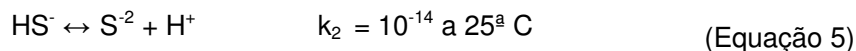
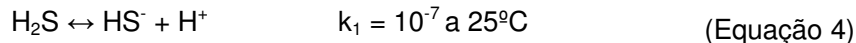
O sulfureto de hidrogénio é um gás potencialmente tóxico, incolor, facilmente inflamável, explosivo e com odor característico de ovos podres.

O seu odor é facilmente detectado a uma concentração de 0,5 ppb. (EPA, 2003). Valores superiores a 10 ppm, podem afectar a saúde humana (Potivichayanon *et al.*, 2006), conduzindo à perda de consciência, coma, paralisia respiratória e até à morte, para valores superiores a 300 ppm (EPA, 2003).

O forte odor característico deste composto é facilmente identificável a elevadas concentrações e de curta duração ou a exposição continua a baixa concentração.

Por esta razão o odor não é um indicador de referência para este composto uma vez que para ser sentido precisa de estar em concentrações elevadas, ou seja, os danos causados podem ser irreversíveis (ASTM, 1999).

Solúvel em alguns solventes orgânicos polares, nomeadamente, metanol e acetona. (HSDB, 1998) o sulfureto de hidrogénio é moderadamente solúvel em água. O grau de dissociação depende do pH.



O pH da água residual é um importante parâmetro, pois permite determinar o grau de dissociação do sulfureto de hidrogénio.

A pH 6.0, 90% do enxofre contido na molécula de H_2S está disponível sob a forma gasosa enquanto a pH 8.0, menos de 10% do enxofre está disponível. Assim um decréscimo de uma unidade no pH conduz a um incremento significativo do gás H_2S libertado, causando potenciais problemas de odor e corrosão.

Outro factor que influencia a libertação de H_2S é a turbulência. Quando existe elevada turbulência no meio a quantidade de H_2S libertada é bastante superior, razão pela qual alguns órgãos das estações de tratamento de águas residuais são mais potenciadores da formação deste composto.

3.3.2 Outros compostos de enxofre

Águas residuais, em condições anaeróbias, contêm compostos orgânicos de enxofre (COS), compostos voláteis de enxofre (VSC) e mercaptanos que contribuem para o odor característico das mesmas. Estes compostos, apesar de menos relevantes que o sulfureto de hidrogénio, encontram-se igualmente presentes embora em concentrações menos elevadas (WEF, 2004).

Estes compostos caracterizam-se por apresentarem baixo valor limiar, elevada toxicidade e potencial efeito corrosivo (DeZwart & Kuenen, 1992).

No Quadro 4 encontram-se descritas algumas propriedades associadas aos compostos de enxofre. No Quadro I do anexo III encontram-se algumas características adicionais dos VSC, nomeadamente concentrações existentes no meio natural.

Quadro 4 - Propriedades associadas aos compostos de enxofre (adaptado Smet, *et al.*, 1998).

Composto	Ponto de ebulição (°C)	Valor Limiar (ppbv)	Valor da Constante de Henry a 25°C ($\text{mol m}^{-3} \text{ ar} / \text{mol m}^{-3} \text{ água}$)	Concentração máxima em ambientes fechados (ppmv)	Odor característico
H ₂ S	-60,7	8,5 – 1 000	0,41	10	Ovos podres
Mercaptanos					
MeSH	6,2	0,9 – 8,5	0,10	0,5	Legumes podres
Me ₂ S	37,3	0,6 – 40	0,07	20	Desagradável
Me ₂ S ₂	109,7	0,1 – 3,6	0,04	< 20	Putrefacção
CS ₂	46,2	9,6	0,65	10	Aromático
COS	-50,0	-	1,94	-	Pungente

A remoção de H₂S na fase líquida resulta na diminuição do odor, contudo na fase sólida existem compostos derivados de enxofre que se tornam predominantes aumentando assim o odor. A eliminação do sulfureto de hidrogénio conduz a uma redução marginal do odor (WEF, 2004).

Muitos dos compostos de enxofre são menos solúveis que o sulfureto de hidrogénio o que dificulta o tratamento, sendo necessário recorrer a vários estágios para obter a remoção adequada.

A turbulência do meio promove a libertação de sulfuretos de hidrogénio e de compostos de enxofre e conseqüentemente a áreas de maior potencial de emissão são zonas de turbulências como câmaras de mistura (WEF, 2004).

3.3.3 Amoníaco e outros compostos azotados

Vários compostos de azoto são encontrados em águas residuais. As formas dominantes são o amoníaco e o azoto orgânico. O amoníaco está presente na água residual em concentrações que podem variar de 12 a 50mg/L (Metcalf & Eddy, 2003).

O amoníaco é um gás incolor, nocivo e tóxico. Afecta principalmente o sistema respiratório e os danos decorrentes de exposição prolongada podem ser letais para o organismo. Os efeitos variam entre ligeira irritação dos olhos, nariz e garganta para concentrações que podem chegar aos 100 ppm, a edema pulmonar (concentrações entre 2 500 -6 500ppm) e pode mesmo levar à morte rápida quando este se encontra a concentração superior a 5 000ppm (ASTM, 1991).

A digestão anaeróbia leva à emissão de amoníaco e outros compostos azotados como as aminas. As aminas são uma classe de compostos odorantes azotados caracterizados por emitirem odor característico a peixe. Dimetilamina, trimetilamina são exemplos de algumas aminas emitidas no processo de estabilização de lamas.

3.3.4 Outros compostos odoríferos

Apesar de a maioria da caracterização e controle de odores incida nos compostos de enxofre e em menor escala nos compostos de azoto, existem inúmeros compostos químicos presentes na água residual que emitem odor. Compostos como cetonas e ácidos gordos voláteis são alguns exemplos.

4 Emissão de odores em ETAR

A emissão de odores em ETAR é uma realidade que constitui um forte impacto negativo na opinião pública. A identificação de locais propícios à formação de odores, bem como o tipo de compostos odoríferos a eles associados é o primeiro passo para a contenção e tratamento de ar contaminado.

Os odores emitidos pelas águas residuais domésticas são causados por gases produzidos devido à decomposição de matéria orgânica ou devido à adição de outras substâncias às águas residuais (Metcalf & Eddy, 2003).

Uma vez formados os odores têm tendência a ser transportados com o escoamento ao longo da linha de tratamento, para serem transferidos para a atmosfera em pontos de turbulência ou em locais onde haja uma elevada interface ar-água.

Existem locais na ETAR potenciadores de odores como a obra de entrada, decantadores primários, tratamento secundário, locais de transferência, armazenamento e tratamento de lamas, especialmente de lamas não estabilizadas, fugas ou emissões de biogás proveniente da digestão anaeróbia e do primeiro ponto de descarga de lamas digeridas (EN 12255-9, 2002).

Os níveis de odores podem aumentar durante o processo de tratamento, particularmente com a recirculação de licores produzidos no espessamento ou na desidratação de lamas. Existem inúmeros factores que influenciam a emissão de odores para a atmosfera: (IWA, 2001)

- Solubilidade do gás
- Concentração do composto no gás e na fase líquida
- Coeficiente de transferência de massa (afectado pela turbulência do meio)
- Temperatura (aumento da temperatura causa um decréscimo da solubilidade e maior coeficiente de transferência)
- pH (valores baixos de pH favorecem a emissão de H₂S e valores de pH elevados favorecem a emissão de compostos de amónia).

A maior parte dos compostos odoríferos presentes na água residual à temperatura ambiente (climas temperados) encontram-se no estado gasoso ou em elevado estado de volatilidade e o seu comportamento pode ser descrito através da lei de Henry. A lei de Henry traduz a concentração máxima teórica de um determinado contaminante na fase gasosa. A cada composto está associada uma constante de Henry que varia consoante temperatura.

A transferência de um composto odorífero da fase gasosa para a fase líquida pode ser descrita pela equação 6 de transferência de massa (Water Quality & Treatment, 1999).

$$r_v = K_L a (C - C^*)$$

(Equação 6)

Onde,

r_v = Taxa de volatilização (mg/h)

K_L = Coeficiente de transferência de massa (m/h)

a = Área da interface específica por massa (m^2)

C = Concentração de compostos voláteis na água (mg/m^3)

C^* = Concentração de compostos voláteis na água em equilíbrio com a fase gasosa (mg/m^3)

A maior parte dos compostos odoríferos presentes na água residual à temperatura ambiente encontram-se no estado gasoso ou em elevado estado de volatilidade.

Substâncias com elevado peso molecular são menos voláteis, logo têm menos apetência para se libertarem para o ar atmosférico, minimizando assim a emissão de odores (WEF, 2003).

O comportamento dos gases odoríferos pode ser descrito através da lei de Henry (equação 7), onde a pressão parcial do gás (p) na interface líquida é directamente proporcional à concentração molecular do gás (x) dissolvido no líquido. A constante de Henry (H) é conhecida para a maioria dos compostos dissolvidos na água sendo de extrema importância na estimativa da concentração desses compostos na emissão em

águas residuais (WEF, 2003). No Quadro I do anexo IV encontram-se especificadas valores da constante de Henry para vários compostos.

A lei de Henry traduz a concentração máxima teórica na fase gasosa:

$$P = H p$$

(Equação 7)

Onde,

P = fracção molar na fase gasosa

p = fracção molar de gás dissolvido na fase líquida

H = Constante de Henry

Na prática, a concentração de compostos odoríferos como o sulfureto de hidrogénio, raramente estão em equilíbrio segundo a lei de Henry devido à variação das características da água residual (ver Quadro 1), da variação das condições ventilação e gradiente de temperatura.

Segundo (Frechen, 1988), é na fase de tratamento sólido que se dá a maior taxa de emissões de odores (43%). No tratamento da fase líquida o tratamento preliminar e secundário são os principais responsáveis pelo odor (17%), como mostra o gráfico da Figura 14. É necessário ter em conta que o estudo efectuado foi realizado na Alemanha, onde o clima maioritariamente do tipo continental influencia a transferência de massa do contaminante da fase líquida para a fase gasosa.

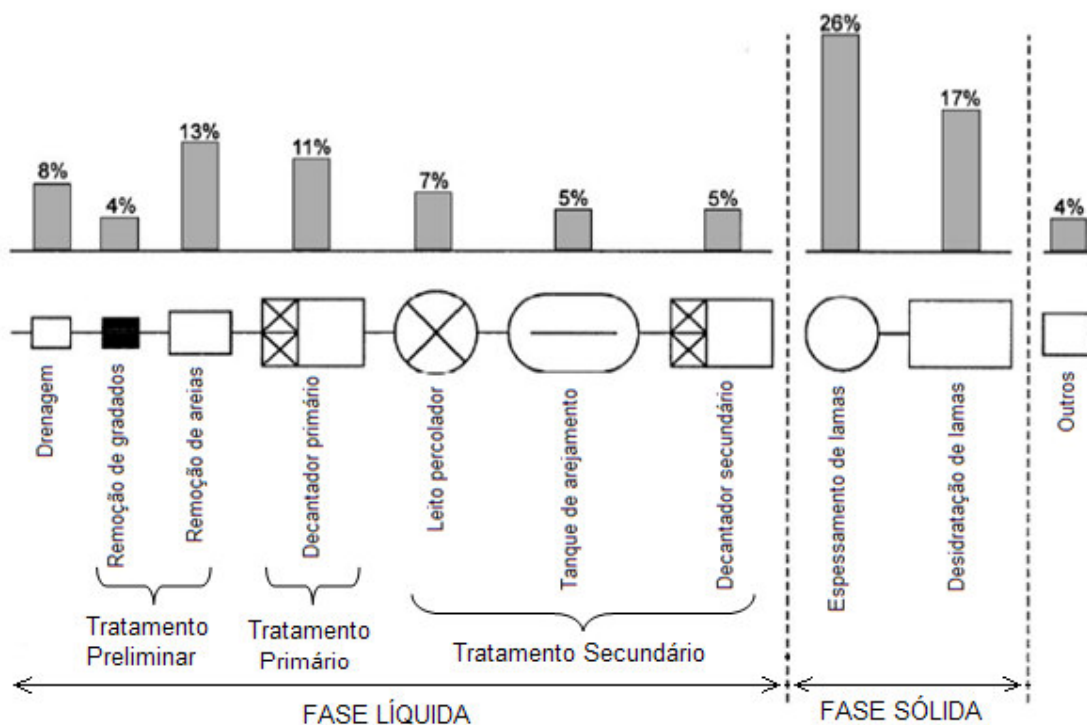


Figura 14 - Gráfico da emissão de odores em ETAR (Frechen, 1988).

4.1 Emissão de odores na fase líquida

Como mostra a Figura 14 a fase líquida é responsável por 45% das emissões de compostos odoríferos.

Em Portugal, existem diversos factores que potenciam a libertação de compostos odoríferos no sistema de drenagem e tratamento de águas residuais.

As condições de anaerobiose promovidas pelas altas temperaturas médias sentidas no Verão pelos elevados tempos de retenção no interior do sistema associadas ao escoamento gravítico de reduzida energia e à própria constituição da água residual, nomeadamente no que respeita a matéria orgânica (anexo AI), são importantes exemplos que justificam a adopção de medidas de minimização de odores no referido sistema (Ribeiro de Sousa & Saldanha Matos, 1990).

4.1.1 Tratamento preliminar

O tratamento preliminar inclui o tanque de remoção de areias e gorduras, câmaras de distribuição do efluente e tanques de equalização (Amaral, 2006). No presente trabalho, apenas a remoção de gradados, gorduras e areias são tidas em consideração.

As características do afluente gasoso estão intimamente ligadas às características do efluente líquido, tempo de retenção no sistema de drenagem, nível de turbulência e características próprias dos equipamentos (WEF, 2004).

O sulfureto de hidrogénio e as formas reduzidas dos compostos de enxofre são os principais responsáveis pela elevada emissão de odores nesta fase do tratamento (17%). Locais de elevada turbulência como tanque de remoção de areias são os primeiros locais onde existe a emissão de odores.

Os sólidos tamizados, areias e escumas são resíduos resultantes do tratamento de águas residuais de odor desagradável.

As areias e os sólidos tamizados contêm matéria orgânica em decomposição que conduz à formação de odores característicos e desagradáveis. Embora a ocorrência de odor seja pontual estes componentes constituem a maior fonte de odor numa estação de tratamento de água residual.

4.1.2 Tratamento primário

Como mostra a Figura 1, o tratamento primário é a segunda etapa do tratamento de águas residuais, sendo responsável pela remoção dos sólidos sedimentáveis. Este processo tem lugar nos decantadores ou clarificadores primários.

A ampla interface ar-água e o efeito da turbulência gerada nos descarregadores promovem a libertação de compostos odoríferos. Os elevados níveis de turbulência promovem a transferência dos odores dissolvidos no líquido para a atmosfera.

A emissão de odores no decantador primário é fortemente afectada pela forma como este é explorado. Se o nível de lama no decantador for superior a 0,6m existe a formação de

compostos reduzidos de enxofre na lama, o que resulta num aumento das emissões odoríferas quer a nível do descarregador que a nível da interface ar-água.

Os decantadores (primários e secundários) são considerados a maior fonte de emissão de odores desagradáveis (16%), principalmente se o efluente tiver elevados níveis de enxofre dissolvido.

A emissão de odores nos descarregadores representa de 50 a 90% do total das emissões produzidas nos decantadores (WEF, 2004).

Para minimizar a emissão de odores nesta etapa do tratamento os descarregadores são muitas vezes cobertos e o ar odorífero encaminhado para tratamento.

No decantador secundário a emissão de compostos odorantes é igualmente afectada pelo nível de lamas, embora este facto não esteja bem documentado. A teoria subjacente a este pressuposto prende-se com o facto da biomassa activa que retorna ao decantador consumir rapidamente o oxigénio dissolvido e acelerar regeneração do enxofre.

4.1.3 Tratamento secundário

O tratamento secundário recorre à acção de microrganismos para converter sólidos orgânicos presentes no licor em resíduos estáveis de baixa energia e fácil sedimentação (Spellman, 2003), podendo assim o afluente ser lançado para a linha de água com danos ambientais reduzidos.

De acordo com a mobilidade dos microrganismos presentes no reactor, o mecanismo de tratamento divide-se em biomassa fixa e biomassa em suspensão.

No caso de biomassa fixa, os microrganismos encontram-se agregados a um meio de suporte formam o biofilme onde se dá a oxidação dos sólidos orgânicos após a passagem da água residual.

O processo de tratamento de biomassa fixa dá-se em reactores como leitos percoladores e discos biológicos. Este tipo de processo é sensível à temperatura e têm eficiências de remoção menores que os sistemas de biomassa em suspensão (Spellman, 2003).

O mecanismo de biomassa em suspensão dá-se devido à mistura dos microrganismos com a água residual. Existem diversos sistemas de biomassa em suspensão como lagoas e sistema de lamas activadas, sendo este o mais utilizado actualmente.

O sistema de lamas activadas pode funcionar em regime de baixa carga, alta carga ou média carga.

O tratamento biológico por lamas activadas é o processo mais comum no tratamento de águas residuais. A emissão de odores está directamente relacionada com o mecanismo de arejamento utilizado.

Os mecanismos de arejamento conduzem a elevadas taxas de emissão de contaminantes odoríferos.

O arejamento efectuado por arejadores mecânicos conduz a uma elevada turbulência no processo de transferência de oxigénio, seguido do processo de difusão de ar por bolha fina.

O processo de arejamento por difusão de ar recorrendo a bolha fina não induz elevada turbulência ao meio, sendo a taxa de emissão de compostos odoríferos minimizada. É importante ter em consideração as características da água residual, sólidos suspensos (TSS) e área superficial para poder comparar os diferentes mecanismos de arejamento.

O nível de sulfureto de hidrogénio na atmosfera superficial do reactor biológico é normalmente inferior a 1ppmv, embora este valor esteja dependente do tipo de processo e do regime de exploração (alta, baixa ou média carga).

4.2 Emissão de odores na fase sólida

A fase sólida é responsável por 43% do odor emitido em ETAR (Frechen, 1988). Na fase sólida dá-se o espessamento e desidratação de lamas com vista à sua redução e minimização de custos de deposição final. A digestão de lamas dá-se apenas em casos onde a matéria orgânica afluyente ainda não se encontra estabilizada e permite a

eliminação de organismos patogénicos assim como a minimização do volume de lamas geradas.

A eficiência associada a cada método é variável e depende do tipo de tratamento e equipamento.

Durante o processamento da fase sólida existe uma complexa mistura de compostos químicos, como mercaptanos, sulfureto de hidrogénio, sulfureto de dimetil entre outros que levam à emissão de odores (WEF, 2004).

A concentração destes compostos está dependente do tipo de tratamento de lamas, nomeadamente do processo de estabilização de lamas bem como da forma como o sistema é explorado.

Quando o tempo de retenção em câmaras de mistura de lamas é elevado, há formação de compostos de enxofre, como o dimetil e dimetilsulfureto. Estes compostos têm baixo nível de detecção no sistema olfactivo humano e baixa solubilidade em água o que dificulta o tipo de tratamento do ar odorífero. O sistema de tratamento do ar odorífero que remove disulfureto de hidrogénio raramente remove dimetil ou disulfureto uma vez que estes compostos são líquidos à temperatura ambiente.

4.2.1 Espessamento

O espessamento de lamas é o processo em ETAR onde se dá a maior emissão de odores (26%), como mostra a Figura 14.

Existem diversos mecanismos de espessamento de lamas: gravítico, rotativo ou flotação com ar dissolvido. As lamas afluentes a espessador por sua vez podem ser primárias, secundárias ou mistas.

O espessamento gravítico de lamas primárias constitui uma fonte de odores desagradáveis, não só devido aos sólidos, mas também à presença de escumas e gorduras à superfície da lâmina líquida.

Para minimizar a emissão de compostos odoríferos no espessamento de lamas (espessamento gravítico em manto de lama) é adicionado cloro. Este reagente oxidante previne a formação de sulfato na lama estabilizada e controla a septicidade das lamas.

Espessadores rotativos ou por flotação de ar dissolvido quando aplicados a lamas secundárias ou mistas são tipicamente menos nocivos em termos de emissão de compostos odoríferos devido às características dos sólidos afluentes.

As lamas secundárias e sobretudo as resultantes do processo de lamas activadas têm odor a terra e humidade mas muito menos intenso do que as lamas primárias. Se as lamas secundárias forem armazenadas no decantador ou num órgão próprio a emissão de odores pode tornar-se significativa.

4.2.2 Estabilização

Existe uma grande variedade de processos de estabilização de lamas. Dependendo da natureza do processo o carácter e intensidade das emissões odoríferas podem variar.

4.2.2.1 Digestão aeróbia

Se no processo de digestão aeróbia existir elevada concentração de oxigénio dissolvido, os odores daí resultantes são semelhantes, a nível de características, aos odores emitidos pelo tratamento biológico por lamas activadas, embora este seja mais intenso. As características da lama condicionam a volatilização de sulfuretos.

Se a injeção de ar é retomada o odor daí resultante é intenso e muito desagradável. A formação de compostos de enxofre começa durante a fase de decantação e são libertados durante os primeiros minutos da injeção de ar.

4.2.2.2 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia ocorre em sistemas fechados, sendo a libertação de odores bastante reduzida.

Durante a digestão anaeróbia a produção de sulfureto de hidrogénio é elevada, bem como de outros compostos de enxofre. Amónia também pode ser encontrada no gás resultante da digestão.

Alguns digestores anaeróbios são explorados à semelhança de decantadores onde a fonte de ar é suprimida temporariamente, o tempo de retenção dos sólidos é maior e o sobrenadante é extraído.

Apesar de a digestão ocorrer em sistema fechado podem existir pontos de fuga de gases odoríferos como é o caso de zonas onde a cobertura não está bem selada, juntas, válvulas de pressão entre outras. O odor libertado por estes pontos de escape é facilmente propagado e devido à sua elevada concentração e intensidade pode tornar-se agressivo.

4.2.2.3 Estabilização química

A estabilização química com recurso a agentes alcalinos, nomeadamente de cal e poeira de cimento, é considerada a forma de estabilização que gera menor produção de odores (WEF, 2004).

Durante a estabilização pode ocorrer a emissão de amónia e aminas. A lama resultante do processo pode conter de compostos de enxofre. O odor da amónia pode ser mascarado pelo efeito do odor dos compostos de enxofre.

A concentração de amónia aumenta significativamente se o material alcalino for adicionado durante a digestão anaeróbia das lamas. A trimetil amina, de odor característico a peixe podre, está associada a este tipo de processo (Kim, *et al.*, 2003).

A presença de trimetil amina está directamente relacionada com a utilização de polímero durante o processo de desidratação onde o grupo trimetilamina é quebrado da cadeia devido às altas temperatura e pH. Ao existir estabilização alcalina o uso de polímero na desidratação não é aconselhada (Webster, 1990).

4.2.3 Desidratação

A desidratação é um processo mecânico onde os filtros prensa e centrífugas são os mecanismos mais utilizados.

A desidratação com filtro prensa é um processo gerador de odores devido à turbulência criada quando o efluente é descarregado e à elevada área a que a lama está exposta. A maioria da emissão de odores ocorre durante a descarga do efluente. Para minimizar as emissões e facilitar o tratamento do ar odorífero muitos filtros são totalmente cobertos.

A desidratação através de centrífuga promove a emissão de elevados níveis de sulfureto de hidrogénio no centro do respirador. A emissão deste composto fortemente odorífero depende das características da lama. Apesar de intenso e desagradável o volume de ar processado no centro do respirador é diminuto. A descarga do “bolo” desidratado conduz à emissão de odores. Uma vantagem associada a este processo é o volume reduzido de ar odorífero gerado e conseqüente minimização de caudal de gás a tratar. Algumas pesquisas sugerem que a formação de elevados sólidos no bolo conduz ao aumento da emissão de compostos odoríferos. (Higgins *et al.*, 2002).

5 Tratamento de odores

Após a quantificação e identificação dos principais compostos odoríferos em ETAR assim como os locais onde são emitidos o tratamento do odor é a etapa determinante para a sua minimização. A diminuição dos impactos gerados no ecossistema, a melhoria da qualidade de vida das populações vizinhas e conseqüente mudança na opinião pública estão intrinsecamente relacionadas com a eficiência do tratamento do ar odorífero em ETAR, daí a importância da escolha do tipo de sistema.

5.1 Considerações gerais

Os mecanismos de remoção de odores utilizados no tratamento de águas residuais são tipicamente, químicos, físicos e térmicos ou biológicos (WEF, 2004).

Os métodos de tratamento do ar odorífero incluem:

- a) Oxidação térmica;
- b) Oxidação biológica;
- c) Leito de adsorção fixo;
- d) Limpeza química por via húmida.

Os odores gerados no tratamento de águas residuais podem ser eliminados através de processos de biooxidação (EN 12255-9, 2002) devido a resultarem maioritariamente de processos anaeróbios (WEF, 2004).

A dicotomia desempenho custo é o principal critério de selecção dos métodos de tratamento do ar odorante (EN 12255-9, 2002).

Existem no entanto importantes restrições que é necessário ter em conta, nomeadamente limitações de espaço, dificuldades de acesso aos órgãos, disponibilidade de energia eléctrica, água, efluente final e drenagem adequada dos líquidos (EN 12255-9, 2002).

O Quadro 5 apresenta os principais métodos (físicos, químicos e biológicos) utilizados no tratamento de odores em ETAR, sendo apresentada posteriormente a descrição mais detalhada dos métodos mais utilizados.

Quadro 5 - Métodos utilizados no tratamento de odores em ETAR.

Métodos	Descrição e/ou Aplicação
(a) Físicos	
Adsorção por carvão activado	Os gases odoríferos passam através do leito de carvão activado onde ficam adsorvidos.
Adsorção por areia, solo ou camada de húmus	Os gases odoríferos passam através do leito de areia/solo ou húmus.
Diluição com ar atmosférico	Os gases odoríferos são misturados com ar atmosférico, reduzindo o valor de odor unitário emitido. A diluição e dispersão de gases odoríferos através de chaminés são métodos alternativos.
Adição de fragrâncias	Este método consiste na adição de fragrâncias que mascaram o odor.
Injecção de oxigénio	A injecção de oxigénio na água residual para controlar as condições de anaerobiose pode reduzir a emissão de odores.
Torres de lavagem	Os odores passam através de torres de lavagem especialmente desenhadas para promover a remoção dos mesmos.
Mecanismos de turbulência forçada	Promover a entrada de ar atmosférico, recorrendo a janelas, portas ou outros mecanismos.
Químicos	
Oxidação química	A oxidação química é um dos métodos mais utilizados no controlo do odor. Cloro, ozono, peróxido de hidrogénio e permanganato de potássio são os oxidantes mais utilizados.
Precipitação química	Consiste em fazer precipitar enxofre através de sais metálicos, especialmente ferro.
Agentes neutralizantes	Compostos químicos são espalhados numa fina camada no interior do reactor, neutralizando ou dissolvendo os odores.
Lavagem com compostos alcalinos	Os gases odoríferos passam através de torres de lavagem onde os odores são removidos por agentes alcalinos. Se a concentração de dióxido de carbono for elevada os custos são elevados.

Quadro 5 - Métodos utilizados no tratamento de odores em ETAR (continuação).

Métodos	Descrição e/ou Aplicação
Biológicos	
Reactor de biomassa suspensa	Combinação de biofiltro humidificado com bioreactor. A biomassa encontra-se sem suspensa no bioreactor sendo o processo de oxidação biológica aí desencadeado.
Biofiltros humidificados	São utilizados para remover compostos odoríferos através da biofiltração. O material de enchimento permite que a biomassa se fixe e se desenvolva.
Biofiltros de convencionais	Os gases passam através de um leito de contendo biomassa activa, procedendo-se à oxidação dos compostos odoríferos.
Biotorres	Mecanismo semelhante aos biofiltros convencionais, mas o processo ocorre em sistema fechado.
(b) Térmicos	
Oxidação térmica	Pré-aquecimento dos gases odoríferos antes de passarem à câmara de combustão onde se dá a oxidação. A combustão dá-se de 425 a 760°C.
Oxidação catalítica	É um processo de oxidação se sem chama recorrendo à presença de um catalisador (platina, paladio ou rubídio) Ocorre a temperaturas que podem variar de 310 a 425°C.
Oxidação térmica recuperativa e regenerativa	É utilizado para reduzir o consumo de combustível através de recuperação do calor gerado.

a) Adaptado U.S. EPA (1985)

b) Adaptado Metcalf & Eddy (2003)

5.2 Tratamentos físico-químicos e térmicos

Existe uma grande variedade de métodos físico-químicos e térmicos para o tratamento de odores. Dos tratamentos físicos destacam-se a adsorção, absorção e diluição (apesar deste não ser considerado uma forma de tratamento).

O objectivo do tratamento químico é remover compostos odoríferos recorrendo a agentes químicos. A remoção por via química consiste no contacto do ar odorífero, com água e um agente químico de modo a promover a oxidação de determinados compostos odoríferos (Metcalf & Eddy, 2003).

As torres de lavagem de gases são o principal mecanismo utilizado na remoção química de odores. Estes podem ser de fluxo vertical ou de fluxo horizontal cruzado tendo o ultimo capacidade para remover não só composto odoríferos, mas também partículas. O tratamento pode ser efectuado num único estágio ou em multi-estágios.

Os principais compostos odoríferos removidos através deste tipo de tratamento incluem H_2S ; sulfuretos orgânicos como o mercaptano de metilo; sulfureto de dimetil e dissulfureto de dimetil e amónia. Outros compostos orgânicos voláteis como, cetonas; ácidos orgânicos voláteis; aldeídos e álcoois são igualmente removidos embora com menor eficiência. Para a eliminação de VOC quer o tratamento térmico quer a adsorção por carvão activado são os mecanismos mais eficientes (Metcalf & Eddy, 2003).

O tratamento térmico do ar odorífero consiste no processo de oxidação química onde o oxigénio presente no ar (O_2) sujeito a altas temperaturas destrói os compostos odoríferos e VOC (WEF, 2004).

Os três principais mecanismos de tratamento térmico do ar odorífero são a oxidação térmica, a oxidação catalítica e a oxidação térmica com regeneração e recuperação de calor.

5.2.1 Adsorção em leito fixo

A adsorção é um método de tratamento de odores baseado no fenômeno físico da adsorção² (Lund, 1971). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado no tratamento de compostos odoríferos.

Os sistemas de adsorção são geralmente constituídos por meios filtrantes estáticos, inseridos em torres cilíndricas de fluxo vertical, denominados torres de adsorção como mostra a Figura 15.

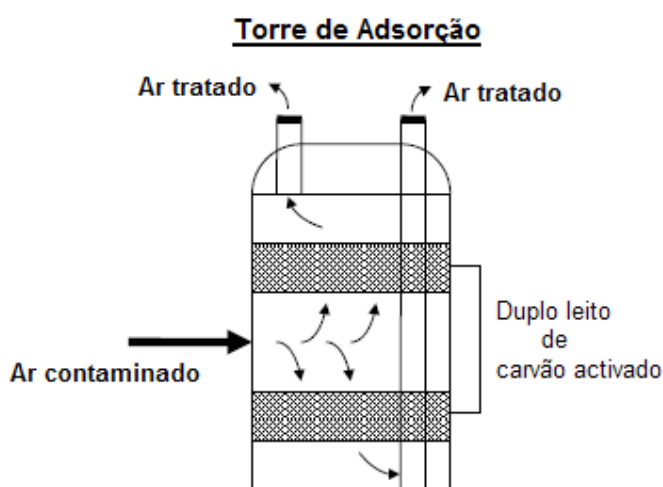


Figura 15 - Torre de adsorção de carvão ativado (WEF/ASCE, 1995).

O ar contaminado é forçado a entrar na torre de adsorção, que pode ser simples ou de dupla camada, passando através do meio filtrante sólido adsorvente (carvão ativado) onde ficam retidas à superfície os compostos odoríferos (WEF/ASCE, 1995).

Com a exploração da torre de adsorção, o carvão ativado fica saturado, sendo necessário proceder à volatilização ou regeneração. A sua taxa de adsorção depende do tipo de composto e natureza dos constituintes adsorventes. No caso de odores de ETAR a limitação é normalmente imposta pelo composto odorífero de mais difícil adsorção.

² A adsorção é um processo de transferência de massa onde o constituinte que está presente na fase gasosa é transferido para a fase sólida. (Water Quality & Treatment, 1999).

A remoção de odores é afectada pela concentração de hidrocarbonetos presentes no ar odorífero, uma vez que estes são preferencialmente adsorvidos devido às suas características monopolares. Compostos polares, como o sulfureto de hidrogénio, só posteriormente são adsorvidos, o que conduz à ineficiência do processo de remoção de odores (Metcalf & Eddy, 2003).

Este método permite a remoção de COV e compostos de reduzidos de enxofre e deve ser utilizado quando a concentração de sulfureto de hidrogénio no afluente gasoso é baixa, na ordem dos 5 ppm.

5.2.2 Diluição com ar atmosférico

Embora não seja considerado uma forma de tratamento a diluição de compostos odoríferos com ar atmosférico consiste na mistura de ar atmosférico com ar odorífero, reduzindo assim a quantidade de unitária de odor emitido. Em alternativa a descarga de gases pode ser feita em altas chaminés promovendo assim a dispersão e diluição dos gases odoríferos.

5.2.3 Torres de lavagem

As torres de lavagem química têm como objectivo a remoção de compostos odoríferos através da oxidação química (Metcalf & Eddy, 2003) e têm capacidade de eliminar compostos como o H_2S , NH_3 e alguns compostos orgânicos.

O ar contaminado é inserido na torre e do contacto com a água e químicos dá-se a remoção de compostos odoríferos. Existe grande diversidade de torres de lavagem e vários estágios de tratamento. Este mecanismo de tratamento depende da composição do ar odorífero, uma vez que o composto químico a adicionar e os estágios de tratamento dependem da natureza química do odor.

Os compostos odoríferos de carácter ácido, como o sulfureto de hidrogénio, são introduzidos na torre de lavagem e forçados a passar numa solução alcalina ou de pH elevado (Card, 2001).

Caso os compostos sejam de predominantemente básicos, como o amoníaco, é necessário fazê-los passar por uma solução ácida ou de pH reduzido (Card, 2001).

Os reagentes químicos mais utilizados são o ácido sulfúrico (para produção da solução de lavagem ácida), o hipoclorito de sódio e o hidróxido de sódio (para a produção da solução de lavagem básica) (Card, 2001).

Em ETAR o recurso a torres de lavagem em dois estágios é frequente. Primeiro o ar odorífero entra em contacto com a solução de lavagem ácida e depois com a solução básica sendo o efluente lançado para a atmosfera com danos ambientais reduzidos.

A Figura 16 mostra a existência de duas torres de lavagem (ácida e alcalina) que constituem o sistema de desodorização da ETAR de Sesimbra.



Figura 16 – Torres de lavagem inseridas no sistema de desodorização da ETAR de Sesimbra.

A eficiência de remoção de sulfureto de hidrogénio para concentrações entre 25 e 100ppmv, utilizando hidróxido de sódio como solução de lavagem, são de 90 a 95% (Card, 2001).

Para concentrações de 5 a 50 ppmv de amoníaco presente no afluente o recurso a ácido sulfúrico como solução de lavagem permite uma remoção eficaz e económica deste contaminante (Card, 2001).

5.2.4 Oxidação térmica

A oxidação térmica permite o tratamento de uma vasta gama de compostos odoríferos, com diferentes concentrações. A eficiência de remoção associada a este processo é de 90 a 99% (WEF, 2004).

Da oxidação térmica dos hidrocarbonetos constituintes do ar odorífero resultam, em condições ideais, CO₂ e água.

A oxidação térmica envolve o pré aquecimento dos gases odoríferos antes da passagem para a câmara de combustão, onde se dá o processo de oxidação. A temperatura de combustão deve estar compreendida entre 425 a 760°C (800 a 1400°F). Se o gás não possuir capacidade suficiente para que seja mantida a temperatura é necessário recorrer a combustíveis alternativos como o gás natural, propano entre outros. Dada a baixa concentração de gases odoríferos o uso de combustíveis adicionais é uma prática recorrente, o que condiciona a aplicação deste mecanismo de tratamento devido aos elevados custos associados ao consumo de combustíveis (Metcalf & Eddy, 2003).

5.2.5 Oxidação catalítica

A oxidação catalítica consiste na combustão de compostos odoríferos na ausência de chama. Este processo ocorre em presença de um catalisador (platina, paládio ou rubídio) e a temperaturas compreendidas 310 a 425 °C.

Em termos de funcionamento, este processo é semelhante ao processo acima referido, no entanto existe uma restrição, a ausência de contaminantes como metais pesados e de partículas no ar a tratar. Esta condição tem de ser verificada devido à geração de resíduos (Metcalf & Eddy, 2003).

A principal aplicação deste processo é a remoção de compostos orgânicos voláteis.

5.2.6 Oxidação térmica com recuperação e regeneração de calor

Neste processo o combustível é utilizado no pré aquecimento dos gases odorífero é regenerado e recuperado para permitir que o valor da temperatura se mantenha constante. É o mecanismo mais utilizado no tratamento térmico devido ao reduzido consumo de combustíveis.

5.3 Tratamento biológico

O tratamento biológico de odores baseia-se no princípio que os compostos odoríferos são forçados a entrar em contacto com microrganismos, presentes num leito de enchimento, posteriormente degradados e transformados em dióxido de carbono, água e biomassa (EPA , 2003).

Existem vários mecanismos de tratamento biológico do odor. Este tipo de tratamento tem capacidade de eliminar a maioria dos compostos odoríferos produzidos em estações de tratamento de água residual.

Este processo constitui uma alternativa aos processos tradicionalmente utilizados na remoção de odores (físicos, químicos e térmicos), uma vez que os microrganismos conduzem à remoção de odores, com maior eficiência, menores custos de operação e de resíduos gerados. No entanto existem algumas limitações. Se os odores presentes no sistema de tratamento tiverem associados a descargas industriais, processo de incineração ou tratamentos químicos específicos não devem ser tratados por via biológica (WEF, 2004).

O processo de tratamento biológico inclui o tratamento quer da fase de vapor quer da fase líquida (WEF, 2004). Os dois principais processos biológicos de tratamento de gases odoríferos são os biofiltros e biofiltros humidificados (Ewies, *et al.*, 1998). Os bioreactores de biomassa em suspensão e biomembranas constituem outras formas de tratamento biológico.

5.3.1 Biofiltros Convencionais

Os biofiltros constituem um mecanismo inovador, eficaz e económico de remoção de compostos odoríferos (Quigley *et al.*, 2004).

O mecanismo de biofiltração foi utilizado pela primeira vez na Suíça, no início do século XX, sendo rapidamente divulgado por toda a Europa. Em 1957, nos Estados Unidos, é criada a patente associada aos biofiltros. Nos anos 60 diversos estudos comprovam a eficiência de remoção de compostos odoríferos associados a este mecanismo (Pomeroy, 1974).

Os biofiltros são constituídos por uma camada de material orgânico onde os microrganismos se fixam formando o biofilme (Van Langenhove & De heyder, 2001). Os principais microrganismos presentes no biofilme são bactérias, actinomicetas e fungos (Metcalf & Eddy, 2003).

Devido a ser um processo biológico é necessário ter em conta a sustentabilidade do meio onde se fixam os microrganismo.

Existem no entanto outros parâmetros como a dimensão, temperatura, sistema de distribuição de ar, sistema de drenagem e tipo de enchimento que necessitam ser considerados com vista à optimização e eficiência associada a este tipo de mecanismo. Os biofiltros podem estar em contacto directo com a atmosfera, como mostra a Figura 17 ou encerrados em torre (biotorres), Figura 18.

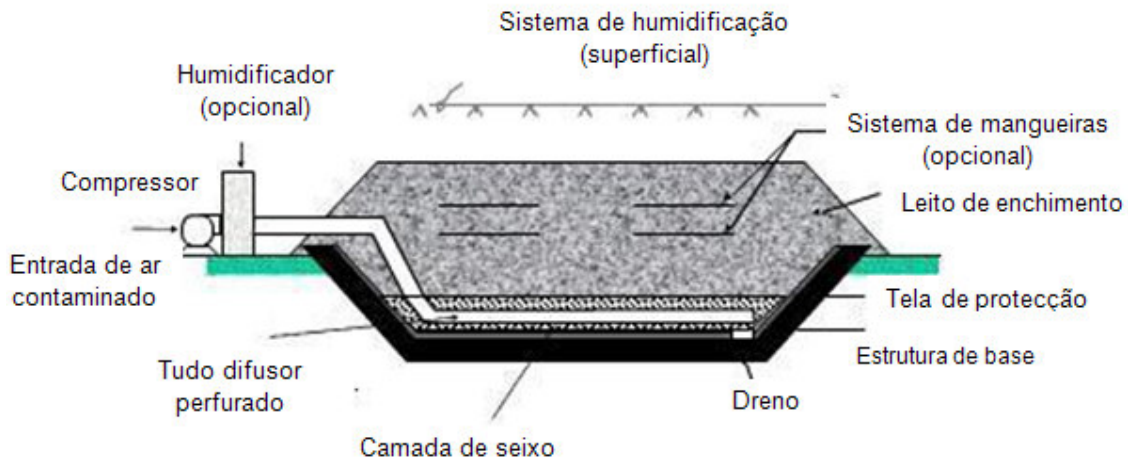


Figura 17 - Diagrama simplificado do processo de biofiltração por biofiltro convencional.

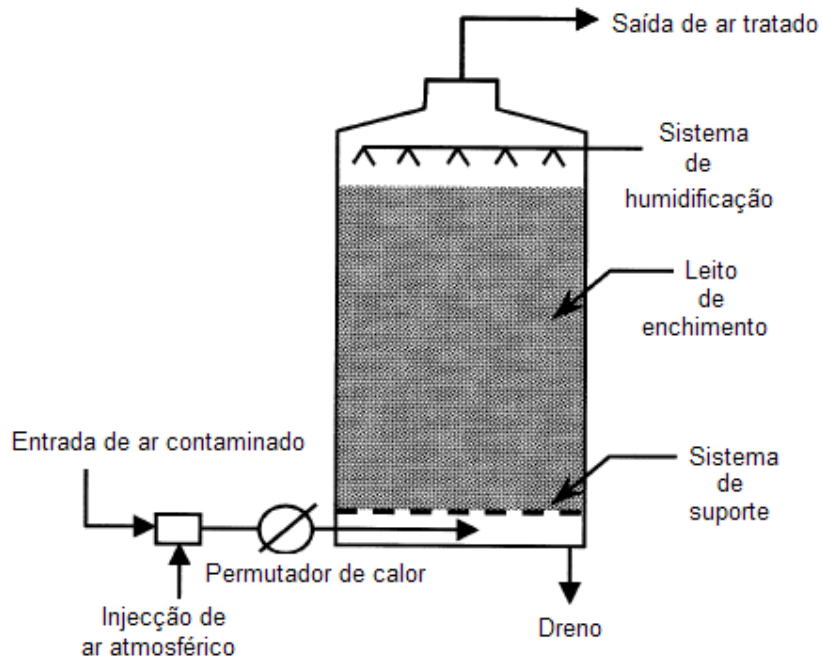


Figura 18 - Diagrama do processo de biofiltração em bitorre (WEF/ASCE, 1995).

5.3.1.1 Mecanismo de funcionamento

Na remoção de odores em biofiltros ocorrem essencialmente dois tipos de processos físicos adsorção e adsorção em simultâneo, seguido do processo biológico.

Ao entrar em contacto com o material de enchimento, dá-se a adsorção do gás às partículas que constituem o leito seguido da absorção, devido ao estado de humificação destas. A adsorção dos gases odoríferos na água depende da constante de Henry, característica para cada composto, após este processo dá-se a degradação biológica dos compostos devido à acção da biomassa presente no leito. A taxa de remoção biológica dos compostos odoríferos é praticamente instantânea.

Devido à condição de processo biológico, a qualidade do meio de suporte deve permitir condições óptimas para o desenvolvimento e manutenção da biomassa, tendo em consideração porém que a qualidade do ar odorífero é um importante parâmetro dado que este constitui o substrato.

A entrada de ar não odorífero deve ser sempre mantida no sistema assegurando assim o crescimento e manutenção da população microbiana, a sua interrupção pode causar danos irreversíveis na população causando stress e até a morte de muitos microrganismos.

Neste processo o ar odorífero passa através de uma torre de enchimento, onde é favorecido o contacto do odor com o líquido, através do material de enchimento, maximizando a eficiência de transferência do contaminante gasoso para o líquido.

O biofilme possui enorme diversidade de microrganismos autotróficos e heterotróficos competindo entre si por substrato.

No início do processo, à entrada de ar odorífero, existe grande diversidade de microrganismos (autotróficos e heterotróficos) a competir pelo substrato. Os microrganismos autotróficos, como *Thiobacillus*, oxidam o sulfureto de hidrogénio gasoso a uma taxa superior aos microrganismos heterotróficos, originando ácido sulfúrico como subproduto. A formação de ácido sulfídrico conduz à diminuição do pH na referida zona, podendo atingir valores na ordem dos 0,5, facto que também contribui para a ausência de microrganismos heterotróficos nesta zona dado que estes apenas sobrevivem a valores de pH entre 6-7.

Após a oxidação do sulfureto de hidrogénio, na zona ácida do leito do biofiltro, dá-se a remoção de COV e outros compostos orgânicos através da acção de microrganismos heterotróficos, estando estes sujeitos a condições neutras.

Existe no leito do biofiltro a estratificação de microrganismo consoante o tipo de composto a remover que vai promover diferenciação a nível do pH, sendo a primeira zona ácida e associada à remoção de sulfureto de hidrogénio e a segunda neutra, responsável pela eliminação de COV e compostos orgânicos, como mostra a Figura 19.

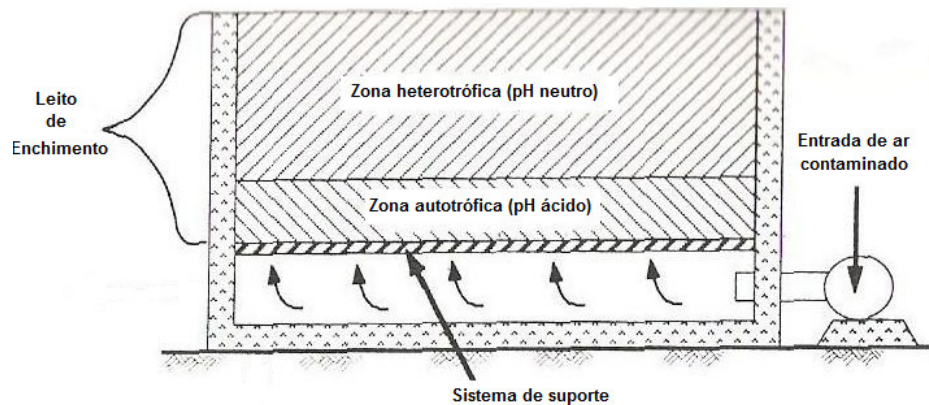


Figura 19 – Estratificação do leito em função dos microrganismos (WEF, 2004).

A extensão de cada uma destas zonas está estritamente relacionada com a composição do ar odorífero. Caso exista maior concentração de sulfureto de hidrogénio, a zona ácida toma maiores dimensões, mas se no ar odorífero predominarem os VCO ou outros compostos orgânicos é a zona neutra que toma maiores dimensões.

O sistema de suporte pode influenciar a estratificação dos microrganismos ao longo do leito. Se o sistema de suporte for constituído por brita é necessário dimensionar todo o sistema, nomeadamente o sistema de irrigação, com vista ao cumprimento de pressupostos importantes relacionados com as características deste material. A brita necessita de estar constantemente humedecida, caso contrário o sulfureto de hidrogénio gasoso presente no ar odorífero, é rapidamente oxidado a enxofre elementar. A excessiva produção deste composto aumenta a colmatação do sistema de suporte e induz elevada perda de carga.

5.3.1.2 Parâmetros de dimensionamento

A dimensão dos biofiltros deve ter em consideração o tempo de contacto entre os compostos odoríferos e os microrganismos. O tempo de contacto deve ser tal que permita que os compostos odoríferos sejam adsorvidos, absorvidos e posteriormente biodegradados (Quigley *et al.*, 2004). Destes parâmetro depende a eficiência de todo o processo (WEF, 2004).

O tempo de contacto é traduzido pelo tempo de residência no leito (EBRT) e dado pela equação 8 (Quigley *et al.*, 2004).

$$EBRT = \frac{A \times D}{Q}$$

(Equação 8)

Onde,

EBRT= Tempo de residência no leito (s)

A = Área do leito (m²)

D = Profundidade do leito (m)

Q = Caudal de ar odorífero (m³/s)

Os microrganismos autotróficos presentes no leito de enchimento são responsáveis pela degradação do H₂S sendo estes “activados” primeiramente. Estes microrganismos requerem baixos valores de EBRT, na ordem dos 15 a 20 s em leito orgânico (WEF, 2004).

A rápida degradação do sulfureto de hidrogénio gasoso ocorre devido à elevada solubilidade do mesmo e à rápida taxa metabólica associada às bactérias *Thiobacillus*.

A degradação de COV e outros compostos orgânicos, pelos microrganismos heterotróficos, é mais lenta e difícil, daí a necessidade de maiores tempos de contacto, de 30 a 60 s, dependendo da solubilidade dos compostos a degradar. A extrema dificuldade em degradar compostos orgânicos pode exigir mesmo valores mais elevados de EBRT (WEF, 2004), sendo por isso a taxa de remoção associada aos microrganismos heterotróficos o factor limitante.

Os valores acima referidos não são consensuais, segundo (Metcalf & Eddy, 2003) o valor máximo admitido para EBRT é de 60 s enquanto para (Quigley *et al.*, 2004) este valor é bastante superior na ordem dos 120 s. Ao admitir valores mais elevados para EBRT a taxa de remoção é garantida, embora os custos associados a tal medida sejam elevados.

O tempo de residência no leito depende do tipo de leito e da capacidade de biodegradação associada. Este parâmetro está intimamente relacionado com a velocidade de atravessamento dos compostos odoríferos através do leito. A equação 9 expressa a taxa de atravessamento do leito (LR).

$$LR = \frac{Q}{A}$$

(Equação 9)

Onde:

LR = Taxa de atravessamento do leito ($m^3/(h m^2)$)

Q = Caudal de ar odorífero (m^3/s)

A = Área do leito (m^2)

Embora os parâmetros acima definidos variem de acordo com o tipo de leito e formato do biofiltro o Quadro 6 apresenta os valores admitidos para cada um deles.

Quadro 6 - Valores admitidos de EBRT e LR admitidos em função do tipo de biofiltro (Quigley *et al.*, 2004).

Parâmetro	Mecanismo	Valor	
EBRT	Biofiltro	30-120 s	
	Biotorre	30-45 s	
LR	Biofiltro	Matéria Orgânica	35-90 m^3/m^2h
		Solo	15-50 m^3/m^2h
	Biotorre		150-400 m^3/m^2h

5.3.1.3 Temperatura

A temperatura de operação é um parâmetro importante a ter em conta, uma vez que se trata de um processo biológico onde o desempenho dos microrganismos está estreitamente relacionado com a temperatura.

A temperatura de operação quer em biofiltros quer em biorres depende da constituição do gás e do tipo de material de enchimento (Quigley *et al.*, 2004). É importante salientar no caso dos biofiltros que a temperatura de operação está relacionada com o tipo de clima. Assim em climas frios, é necessário recorrer a um permutador de calor, para elevar a temperatura, enquanto a exploração em climas quentes requer apenas que a temperatura se mantenha constante (Metcalf & Eddy, 2003).

Para valores de temperatura entre 15 a 30°C os microrganismos presentes no processo de depuração do ar odorífero são eficientes (Quigley *et al.*, 2004). Com o aumento da temperatura, não superior a 40°C, o metabolismo dos microrganismos é acelerado e a taxa de biodegradabilidade favorecida, no entanto verifica-se a diminuição da solubilidade e da taxa de adsorção (Quigley *et al.*, 2004).

A temperatura requerida para o processo de biofiltração, em biofiltros ou em biorres, tem origem na própria actividade metabólica dos microrganismos e no gás odorífero, daí a necessidade de controlar a temperatura do ar odorífero que aflui ao sistema.

5.3.1.4 Sistema de humidificação

A humidificação do sistema é um ponto crítico no dimensionamento dos biofiltros. A manutenção das condições de humidade é essencial para a manutenção da actividade biológica e conseqüente remoção de odores. Segundo (Auria *et al.*, 1998) 75% do total de problemas relacionados com a biofiltração são causados pelo deficiente controlo da humidificação do sistema.

A humidade relativa do leito deverá estar no intervalo de 50 a 60%, garantindo assim a eficiência do processo (Metcalf & Eddy, 2003).

Para manter a humidade constante e adequada ao tipo de exploração é necessário um sistema de irrigação. Para o seu correcto funcionamento é imperativo proceder à recolha do excesso de água para que esta não interfira com o sistema de admissão de ar (Metcalf & Eddy, 2003).

Elevada quantidade de água no leito, conduz ao enchimento dos poros com água, promovendo condições de anaerobiose em determinadas zonas e o aumento significativo do peso próprio do leito. O aumento do peso próprio do leito conduz à compactação do leito por gravidade, reduzindo assim a área disponível para a fixação de biomassa. Este facto tem sido observado em zonas com elevada precipitação e em biofiltros orgânicos não cobertos comparativamente com o mesmo tipo de biofiltros, mas cobertos (WEF, 2004).

A entrada de ar dá-se com humidade relativa inferior a 100%, provocando a evaporação da água presente no leito de enchimento, promovendo a secagem do leito. O sistema de irrigação do biofiltro está dependente da temperatura de entrada de ar e a capacidade de humedificação do meio de enchimento (Metcalf & Eddy, 2003).

A evaporação e condensação da água no meio de enchimento são dois fenómenos recorrentes na dinâmica da biofiltração, podendo mesmo ocorrer simultaneamente. É necessário garantir um compromisso entre a temperatura e o grau de humedificação do sistema para que este se mantenha constante (EPA , 2003).

Dependendo da temperatura da entrada de ar no sistemas a água pode evaporar, se à passagem pelo leito à aumento da temperatura, ou então condensar, caso o ar arrefeça à passagem pelo biofiltro. A temperatura de entrada de ar é normalmente a temperatura atmosférica daí a necessidade de adequar a exploração do biofiltro em função do clima e da época do ano. Assim à maior necessidade de irrigação no Verão que no Inverno, em climas temperados. A administração de água ao sistema, em climas frios ou durante o Inverno em climas temperados pode mesmo cessar devido à possibilidade de condensação do leito (WEF, 2004).

Dependendo do local de entrada de água no leito filtrante e da forma como o ar odorífero é recolhido, a necessidade de humedificar o sistema pode ser inferior a 100%.

A humidificação /irrigação do sistema de biofiltração pode ser efectuada de através de várias formas. As principais formas de irrigação/humidificação do sistema são:

1. Sistema de humidificação à entrada;
2. Irrigação em profundidade.

O sistema de humidificação à entrada consiste no aumento da quantidade de água presente no ar contaminado. Este sistema recorre à adição de um humidificador a montante do biofiltro para proporcionar as referidas condições.

O mecanismo de irrigação/humidificação em profundidade consiste na admissão de água no fundo do meio de enchimento através de uma mangueira.

O sistema de irrigação em profundidade pode ser desenvolvido através de um de três mecanismos a irrigação em profundidade no leito de enchimento, spray no interior da tubagem e cascata.

Este método de irrigação pode ter outra variante: a criação de duas zonas distintas de humidificação, ou seja, a colocação de 2 mangueiras a diferentes níveis. A altura do leito não deve ser superior a 1 metro, a primeira zona deve estar localizada a 150 mm acima do sistema de admissão de ar e a segunda a 600 mm deste. A admissão de água a estas duas zonas não deve ser feita em simultâneo, sendo mais frequente a admissão de água em profundidade (600 mm) devido à presença de H₂S gasoso, permitindo assim o pH controlado.

O mecanismo de humidificação em cascata consiste, à semelhança do sistema de torres de lavagem humidificados, na introdução de água no topo do material de enchimento em contra corrente com o ar introduzido na base do biofiltro, promovendo condições óptimas de humidade para o correcto funcionamento do sistema.

Este tipo de mecanismo requer cuidados acrescidos, nomeadamente no que se refere à operação. Se o sistema de humidificação não se encontrar correctamente ajustado à entrada de ar, ou seja, a entrada de água deve entrar simultaneamente com a admissão de ar.

Para reduzir os efeitos da condensação muito biofiltros são dotados de um sistema onde um spray de água é introduzido no interior da tubagem em contra corrente com a direcção do ar, promovendo assim maior tempo de contacto. Existe uma grande variedade de equipamentos que permitem esta funcionalidade, como mostra a Figura 20.



Figura 20 - Exemplo do sistema de humidificação por spray.

A pressão associada a este tipo de mecanismo varia consoante o fabricante sendo, aconselhável o valor aconselhado de 275 800 Pa para uma gama de caudais de 4 a 20 L/h. O reduzido caudal de água utilizado neste tipo de sistemas minimiza o efeito associado à baixa temperatura e permite que as gotas de água penetrem no interior do leito do biofiltro, mais eficientemente.

Os sistemas de irrigação/humidificação devem ser escolhidos com base nas características do ar a tratar e do tipo de clima com vista a minimizar os custos associados à sua exploração.

5.3.1.5 Sistemas de ventilação, suporte e drenagem subterrânea

O sistema de ventilação constitui um importante mecanismo na regulação de todo o processo de biofiltração uma vez que permite a produção de caudal necessário e a pressão adequada ao bom funcionamento deste.

A maioria dos biofiltros, pré-fabricados, tem capacidade para funcionar a pressões que podem variar entre 0,12 a 3,0 kPa para água. Alguns biofiltros de leito de solo têm capacidade para suportar valores e superiores a 5 kPa.

O valor da pressão deve ser tal que permita vencer a resistência associada à própria tubagem ao leito de enchimento e à humidificação inicial (Hyun-Keun, 2008). A perda de carga associada à tubagem depende do diâmetro e do tipo de material. A perda de carga associada ao meio de enchimento depende do tipo de material e do grau de colmatção do leito. Para leito orgânico o valor normalmente aceite de perda de carga é de 0,12 kPa/metro de leito, este valor pode atingir 2,5kPa devido à colmatção do leito. Para compensar a perda de carga associada à colmatção do leito muitas vezes recorre-se ao aumento da pressão, no entanto esta medida é bastante dispendiosa e pode afectar o tratamento, criando caminhos preferências para a passagem do ar.

O sistema de ventilação, como todos os que compõem o biofiltro, deve estar protegidos contra a corrosão, devido à possibilidade de exposição a pH =0,5 o que equivale 7% do peso em H₂S. O sistema de ventilação de corrente dirigida é a forma mais comum utilizada em biofiltros em contacto directo com ar atmosférico.

A corrente dirigida é conseguida através da colocação de material de suporte que circunda a tubagem de distribuição de ar a tratar. Este material tem dupla função, estrutural e operante. A função estrutural prende-se com o facto de este constituir o meio de suporte do leito do biofiltro enquanto a operante está relacionada com a contribuição deste para o sistema de ventilação permitindo a circulação de ar.

O tipo de material utilizado pode ser brita do rio ou plástico, tendo este algumas especificidades. O plástico tem de ter formato de grelha, permitindo a construção de um sistema modular. A disposição destas grelhas no biofiltro deve ser tal que o ar ao entrar no fundo do biofiltro seja forçado a passar pelas grelhas. As grelhas devem ser resistentes à deformação, permitindo uma estrutura de suporte robusta, e à corrosão. Para prevenir a corrosão é aconselhado que as grelhas sejam revestidas de material adequado à protecção das mesmas.

O sistema de distribuição de ar é de extrema importância para ambos os sistemas de biofiltração (biofiltros e biotorres) uma vez que dele depende a uniforme distribuição de gás odorífero pelo leito (Quigley *et al.*, 2004).

Do sistema de distribuição de ar fazem parte as tubagens, o sistema de canalização subterrânea e o sistema de ventilação (Metcalf & Eddy, 2003). A tubagem presente no sistema de distribuição de ar e em todo o biofiltro deve ter a dimensão adequada ao caudal de ar a transportar e perda de carga associada.

O tipo de material que constitui as tubagens deve ser resistente a condições agressivas, pois no seu interior dá-se a oxidação do sulfureto de hidrogénio, promovendo condições ácidas, onde o pH pode atingir valores na ordem de 0,5 (WEF, 2004). Todo o sistema de distribuição de ar deve ser desenhado com vista ao controlo da corrosão. Materiais como o PVC e o HDPE são frequentemente utilizados dada a sua elevada resistência. É de salientar que o material da tubagem deve ser resistente a 10% de ácido sulfúrico (WEF, 2004).

Não apenas o fenómeno de corrosão deve ser alvo de preocupação. A condensação que ocorre no interior do sistema de distribuição de ar é um fenómeno recorrente e que acarreta alguns inconvenientes ao bom desempenho do sistema.

A condensação ocorre pois o ar afluente à tubagem tem, normalmente, elevada humidade relativa e encontra-se à mesma temperatura que a água, superior à verificada no interior da tubagem, havendo por isso acumulação de gotas de água. O volume de água acumulado no interior da tubagem, caso não seja removido, pode levar ao aumento da perda de carga, para o qual o sistema não está dimensionado, pondo em risco a distribuição de ar no mesmo.

A existência de várias células no biofiltro possibilita o isolamento de zonas específicas, facilitando a exploração, permitindo fazer a manutenção (purga de água) do sistema sem colocar em risco o correcto funcionamento deste (WEF, 2004).

A velocidade admitida no interior da tubagem é um importante factor. Esta não deve exceder 470 m/minuto devido a problemas relacionados com a perda de carga.

O sistema de suporte constitui simultaneamente a base onde o material de enchimento é colocado e componente integral do sistema de ventilação.

O material que constitui o sistema de suporte pode ter origem natural como seixo ou outro tipo de material granular rochoso ou ter origem sintética como grelhas de plástico. A camada de suporte deve ser resistente a pH ácido devido à conversão de sulfureto de hidrogénio em ácido sulfúrico (WEF, 2004).

O tipo de material utilizado nestes sistemas pode ser seixo, brita ou outro material silicioso.

O recurso a seixo do rio é frequente no entanto é necessário alertar para a presença de rochas carbonatadas, como o dolomite $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ presente neste tipo de material, facto desaconselhável e prejudicial ao processo, pois o carbonato ao reagir com o ácido sulfúrico produz sulfato de cálcio e magnésio, que leva à formação de lamas, pondo em risco todo o sistema de administração de ar no biofiltro.

Outro importante factor a ter em conta é a granulometria deste material, muitas vezes irregular e por vezes de arestas angulosas.

As arestas angulosas podem provocar danos na tubagem, pois a passagem do ar induz a vibração do mesmo que ao estar em contacto directo com a gravilha provoca a abrasão e por vezes rotura do material. Para minimizar os potenciais danos recorre-se à colocação de uma camada de areão ou outro material de granulometria fina (WEF, 2004).

O recurso a seixos tem inconvenientes, como acima referidos, mas também algumas vantagens quando comparado com o sistema de grelhas. O uso de seixo ou brita promove um aumento significativo da superfície de contacto dos microrganismos com o ar odorífero, sendo de extrema utilidade quando o ar não odorífero tem elevada concentração de sulfureto de hidrogénio, uma vez que este é removido pelo material de suporte. A este facto está associada uma maior durabilidade do material de enchimento (WEF, 2004).

Da granulometria do meio de suporte depende a distribuição uniforme e em condições isobáricas, mantendo assim a velocidade de atravessamento do meio de enchimento, e a prevenção de circuitos preferenciais de ar e conseqüente diminuição da eficiência do processo de biofiltração.

A granulometria fina forma poros de pequenas dimensões, oferecendo elevada resistência à passagem de ar, levando a elevada perda de carga por colmatação (EPA , 2003).

A granulometria grosseira promove maior espaçamento entre partículas e maiores superfícies de contacto com material de enchimento podendo este facilmente ser acumulado.

A dimensão das partículas que constituem o meio de suporte deve estar compreendida entre 19 e 38 mm para evitar os problemas acima referidos e promover a eficiência de todo o processo (EPA , 2003).

O ar odorífero é normalmente introduzido na parte inferior do biofiltro, evitando assim a criação de circuitos preferenciais de ar e o atravessamento do leito.

A admissão de ar no biofiltro é feita através da tubagem parcialmente perfurada. A distribuição dos furos ao longo da tubagem é equidistante e feita a 90º, permitindo a libertação da água, os furos encontram-se sempre situados abaixo do material de enchimento (EPA , 2003).

O caudal de ar e a perda de carga associada ao sistema estão relacionados com o diâmetro da tubagem e com o espaçamento entre os furos da tubagem e com o tipo de material de enchimento.

No sistema de drenagem é importante ter em consideração o carácter do efluente. Devido à possibilidade do resíduo líquido resultante do processo de biofiltração ser ácido, dada a formação de ácido sulfúrico e outros compostos ácidos, é importante que o sistema seja robusto e eficiente (Quigley *et al.*, 2004).

Devido ao excesso de irrigação e à condensação da água é necessário dotar o biofiltro de um sistema de drenagem e recolha do efluente gerado com vista ao seu tratamento. A impermeabilização de todo o sistema de fundo é feita, à semelhança dos aterros sanitários, em material HDPE com 1 500 µm de espessura que cobre todo o fundo e com drenos gravíticos colocados no interior do biofiltro.

No caso de biofiltros onde a ventilação é feita devido ao contacto directo com a atmosfera, a subpressão sentida no interior do biofiltro permite a drenagem simples.

Em casos onde a subpressão não se verifique, é recorrente a utilização de drenos perfurados, assentes sobre material de enrocamento, e colocados em pontos baixos do sistema (EPA , 2003).

A resistência a condições ácidas deve ser assegurada em todo o sistema de drenagem. A Figura 21 mostra a colocação do sistema de suporte e distribuição de ar numa ETAR no Estado do Texas, nos Estados Unidos da América.



Figura 21- Colocação de sistema de suporte e distribuição de ar em ETAR, Arlington, Estado do Texas, USA (EPA , 2003)

5.3.1.6 Meio de enchimento

A selecção do material de enchimento do biofiltros é de extrema importância para o processo de biofiltração e envolve um conjunto de características a determinar, nomeadamente a dimensão e porosidade das partículas, área da interface por partícula e por metros e o tempo de vida útil no leito (Quigley *et al.*, 2004).

As características acima referidas dependem do sistema odorífero, do tipo de contaminantes e da taxa de remoção associada.

Existe uma enorme diversidade de materiais que podem constituir o leito do biofiltro e parâmetros definidos para a sua selecção.

Para obter um correcto meio de enchimento este deve (Quigley *et al.*, 2004):

- a) Ter capacidade de suportar elevada diversidade de população microbiana;
- b) Ter capacidade de suportar baixa pressão;
- c) Ter capacidade de promover zonas tampão;
- d) Ter capacidade de reter biomassa;
- e) Ser fisicamente estável;
- f) Promover a qualidade do resíduo líquido gerado;
- g) Ter forte capacidade de transporte;
- h) Ser fonte de carbono (Boyle, 2000);
- i) Ter elevado tempo de vida útil.

Existe uma grande variedade de materiais que podem constituir o leito dos biofiltros. Componentes orgânicos como solo, composto, turfa, urze, côco e madeira ou componentes inorgânicos como areia, granito e basalto ou ainda material sintético como plástico.

A mistura de solo, casca de árvore, composto e material sintético constitui a forma de enchimento mais utilizada em biofiltros. Apesar da crescente utilização de material sintético em biofiltros, experiências apontam limitações quando aplicados a águas residuais (Quigley *et al.*, 2004).

No quadro 7 encontram-se as principais características físicas ótimas do leito de biofiltro.

Quadro 7 - Características físicas ótimas do leito de enchimento de biofiltros (Williams & Miller, 1992a).

Parâmetro	Valor	Unidade
pH	7-8	-
Profundidade	+ 1,8	m
Espaço intersticial	40-80	%
Matéria orgânica	35-55	%

5.3.1.6.1 Leito de solo

Existem alguns casos na Europa e no Estado de Washington onde os biofiltros de solo são ininterruptamente explorados durante mais de 30 anos, o que demonstra a sua robustez (Quigley *et al.*, 2004).

O solo constitui um substrato físico e quimicamente estável.

A estabilidade associada a este tipo de leito reduzem a compactação e retracção permitindo elevada durabilidade, normalmente entre 10 a 30 anos ou mais. Esta característica confere a este tipo de sistemas uma enorme vantagem a nível de operação e de custo (Quigley *et al.*, 2004).

A capacidade do solo em promover zonas tampão é apontada como outra vantagem deste sistema uma vez que permite a manutenção da estratificação do leito em função do pH.

A principal desvantagem é a baixa taxa de processamento de gás (Quigley *et al.*, 2004) e a obstrução do leito que conduz à perda de carga (Bohn & Bohn, 1988).

5.3.1.6.2 Leito orgânico composto

O leito orgânico composto foi utilizado pela primeira vez na Alemanha em 1967 tendo rapidamente conquistado outros países europeus, Japão, Nova Zelândia e mais recentemente a América do Norte (Quigley *et al.*, 2004).

O composto orgânico é constituído por vários tipos de material orgânico, possui elevada concentração e diversidade de microrganismos quando comparado com o leito de solo, facto que constitui uma enorme vantagem (Quigley *et al.*, 2004).

As partículas que constituem o composto possuem maiores superfícies de interface, elevada permeabilidade à passagem de ar e água e boa capacidade tampão.

Com base nas características acima referidas é possível inferir que a área necessária para um biofiltro de leito orgânico composto é menor que no caso de leito em solo (mantendo a eficiência) (Quigley *et al.*, 2004).

A potencial desvantagem deste meio filtrante é a libertação de odores em composto imaturo ou sem arejamento necessário (Quigley *et al.*, 2004).

5.3.1.6.3 Leito sintético

Materiais como plástico, cerâmica e carvão são utilizados como leito sintético em biofiltros.

A biomassa neste caso tem de ser inoculada no início do funcionamento deste tipo de equipamentos. A origem do inóculo pode ser solo, composto ou lamas resultantes do tratamento biológico.

Este tipo de enchimento é pobre em nutrientes quando comparado com os acima referidos, sendo necessário recorrer a suplementos químicos e vitaminas para obter a eficiência pretendida.

A dimensão e distribuição uniforme das partículas no leito constituem a principal vantagem associada a este tipo de meio de enchimento.

5.3.1.6.4 Leito em biotorres

O leito presente em biotorres é constituído por material sintético, pré-fabricado, de elevada área superficial por unidade de volume ($> 200 \text{ m}^2/\text{m}^3$), de baixa resistência ao caudal de ar afluente, quimicamente resistente e onde as propriedades estruturais do meio permitem a manutenção da integridade do leito (Quigley *et al.*, 2004).

5.3.1.7 Mecanismo de Controlo

Para atingir a eficiência pretendida é necessário ter em conta alguns parâmetros, durante a exploração deste tipo de sistemas. Factores como o pH, quantidade de nutrientes disponível, tempo de vida útil do leito, disposição e eficiência de remoção deste são importantes parâmetros a controlar. Embora alguns destes factores já tenham sido citados é necessário explicitar mais aprofundadamente a sua contribuição para um correcto funcionamento do processo de biofiltração.

5.3.1.7.1 pH

A remoção de sulfureto de hidrogénio no biofiltro conduz à formação de ácido sulfúrico. A elevada concentração de H_2S normalmente presente no ar a tratar conduz à produção de elevada quantidade de ácido sulfúrico. A produção de ácido é prejudicial para a estrutura do meio de enchimento orgânico do biofiltro, daí a necessidade de ajustar o sistema às condições a que este está exposto.

Na tentativa de controlar o baixo valor de pH vários mecanismos estão a ser adoptados, nomeadamente o recurso a pedaços de conchas e pedras calcárias no meio de

enchimento e a utilização de soluções alcalinas e tamponizantes durante o período de irrigação fazendo subir o pH do meio de enchimento.

A adição de constituintes carbonatados ao leito do biofiltro rapidamente conduz à formação de sulfato de cálcio, formando uma pasta densa.

O aumento do pH através de irrigação pode levar à morte de bactérias chaves na degradação do H_2S , é necessário por isso um correcto controlo da adição de reagentes (EPA, 2003).

A maioria das espécies de bactérias do género *Thiobacillus* tem como única função a conversão de sulfureto hidrogénio gasoso em ácido sulfúrico, na presença de oxigénio. As espécies de *Thiobacillus* apenas sobrevivem em ambientes específicos.

Como exemplo, apenas uma espécie de bactérias do género *Thiobacillus* sobrevive a pH entre 6,5 a 9. Como resultado da biodegradação do sulfureto de hidrogénio o resíduo ácido excretado pelas bactérias *Thiobacillus* leva ao decréscimo do pH do leito de enchimento para 6,5, o que leva à morte desta espécie, mas rapidamente outra espécie, adaptada ao novo ambiente criado coloniza o leito. As várias espécies de bactérias vão-se sucedendo à medida que se verifica a alteração do pH do meio. A sucessiva colonização do meio é mantida até condições de valores de pH de 4. Este género de bactérias adapta-se a condições extremas de pH, como é exemplo a espécie *Thiobacillus thiooxidans* que ao ser testada em laboratório, exposta a uma solução de ácido sulfúrico a 7% manteve a sua actividade inalterável, ou seja, esta espécie tem capacidade de se adaptar a condições bastante agressivas como pH de 0,5.

No caso de um biofiltro, em Brownsville, Texas, que trata aproximadamente $7,1 \text{ m}^3/\text{min}$ de ar contaminado contendo uma concentração em H_2S de cerca de 800 ppm que pode atingir 1000 ppm. O leito com 1,2 m de profundidade é constituído 100% por composto. O sistema de irrigação é superficial e o EBCT de 60 segundos. O pH no leito é mantido aproximadamente a 1,0, mantendo assim condições óptimas para o desenvolvimento *Thiobacillus thiooxidans* assim como outras bactérias do género *Thiobacillus*. Este biofiltro manteve-se em funcionamento durante 18 meses. O reduzido tempo de vida útil do leito está directamente relacionado com as condições agressivas em termos de pH a que este foi sujeito.

O controlo do pH é um importante indicador do desempenho do sistema e um factor determinante para um bom desempenho deste.

5.3.1.7.2 Nutrientes

Os microrganismos presentes nos biofiltros necessitam de nutrientes para manter o metabolismo activo e aumentar a população. Os nutrientes fundamentais e necessários ao bom desenvolvimento dos microrganismos são azoto e fósforo. Enxofre, ferro, manganês, magnésio e cálcio são igualmente necessários, embora em menores quantidades.

Normalmente, o afluente resultante do tratamento de águas residuais contem os nutrientes necessários à manutenção dos microrganismos em condições favoráveis.

Em biofiltros inorgânicos, o leito não constitui uma fonte de nutrientes para os microrganismos, sendo necessária a adição periódica (uma ou duas vezes por semana) de nutrientes.

Biofiltros constituídos por leito orgânico possuem normalmente nutrientes em quantidade suficiente para um bom desempenho dos microrganismos, no entanto estudos apontam para melhoria significativa quando nutrientes solúveis são adicionados à água durante a irrigação.

5.3.1.7.3 Leito

O tempo de vida útil do leito do biofiltro é importante e depende do tipo de leito e das características do ar a tratar.

O leito orgânico necessita de ser substituído com regularidade devido à compactação. O tempo de vida útil deste tipo de leito depende da sua constituição, das condições climáticas a que está exposto, a quantidade de ácido processado e do tipo de irrigação.

A substituição do leito deve ser efectuada quando o ar já não consegue progredir no leito, pois a pressão e a perda de carga são demasiado elevadas. Estes parâmetros devem ser monitorizados e dar informações sobre o estado de colmatação do leito e respectiva necessidade de remoção deste (WEF, 2004).

A substituição do leito é possivelmente a operação mais demorada e intensa na exploração deste mecanismo de remoção de odores.

O problema mais comum está associado à retirada de grande volume de material de enchimento, para minimizar este problema são sugeridas alguns procedimentos aquando da construção do sistema de biofiltração.

A construção de vias de acesso de dimensão suficiente para a passagem e manobras de camiões, assim como a rampa de acesso do camião ao biofiltro devem ser tidas em conta. A dimensão das células, bem como do equipamento inerente deve estar dimensionado e posicionado para que a remoção do leito seja feita com o mínimo de danos possível.

O leito removido deve ser depositado em aterro pois é considerado um resíduo perigoso. É necessário ter em conta os procedimentos legais de transporte e manuseamento deste tipo de resíduo.

Os biofiltros proporcionam condições óptimas, potenciadas pela acção do vento e de aves, para o desenvolvimento de alguns tipos de flora, indesejável ao correcto funcionamento do biofiltro.

O controlo da vegetação na fase de exploração do biofiltro é de extrema importância. O principal problema da existência de vegetação à superfície do biofiltro está relacionado com as raízes das plantas, pois estas criam canais preferências de passagem de água através do leito de enchimento, que em contacto com a água promove curto-circuito.

Normalmente a adição de herbicidas é um método eficaz para o controlo e prevenção do crescimento de flora, não causando qualquer tipo de problema à fauna microbológica.

5.3.1.7.4 Monitorização

Os biofiltros são equipamentos dependentes de factores como a temperatura, pressão e pH que para correcta exploração e controlo necessitam de ser monitorizados.

A monitorização da pressão é um importante mecanismo de determinação da vida útil do leito e um indicador do desempenho do sistema de irrigação.

Quando a pressão máxima é fornecida ao sistema e o caudal de ar mínimo não é garantido significa que existe colmatação do leito, logo é necessário proceder à sua remoção. Para determinar a pressão são utilizados equipamentos colocados à saída do sistema de distribuição de ar.

5.3.1.7.5 Outras características

Devido às características estruturais do biofiltro a possibilidade de curto-circuito no sistema tem de ser estudada e a sua ocorrência minimizada.

A distribuição aleatória de partículas no meio de enchimento origina vazios, onde o ar é forçado a passar, criando curto-circuito.

Para minimizar o problema, o recurso a geomembrana, como tela de protecção, ao longo do sistema de suporte do biofiltro é uma possível solução. O ar é forçado a migrar para o ponto de menor pressão, situado no limite da geomembrana. Para controlar o curto-circuito ao longo da geomembrana sobrepõem-se esta ao limite do leito, por meio de

sistema de amarração. A forma de enchimento do biofiltro deve ter em conta a existência de taludes com inclinação de 45° para promover o encaminhamento do ar através do leito, evitando assim a sua dispersão.

O Quadro 8 sintetiza algumas vantagens e inconvenientes inerentes a este mecanismo de biofiltração.

Quadro 8 -Vantagens e inconvenientes de biofiltros convencionais.

Vantagem	Inconveniente
Simples, flexível e baixo custo inicial	Critérios de dimensionamento ainda em desenvolvimento
Indicado para tratar elevado caudal de compostos com enxofre de baixa concentração	Necessidade de grande área de implantação
Eficiência de remoção de 99% para ácidos orgânicos, dióxido de enxofre, óxidos de azoto e sulfureto de hidrogénio	Necessidade de revolvimento do leito e substituição periodica (custos de manutenção)
Eficiência de remoção de 90% para metano, propano e isobutano	Elevada acidificação do leito para concentração de H ₂ S > 15 ppm
Compostos com coeficientes de partição ar/água > 10 podem ser tratados em biofiltros, com recirculação devido a elevado EBRT (930 – 60 s) e superfície específica (300 - 1 000 m ² /m ³)	Necessidade de grande quantidade de meio de enchimento para permitir o elevado EBRT necessário, controlo de operação limitado, não existe fase líquida envolvida no processo O afluente não pode conter material particulado, devido à colmatação do leito, aumento de perda de carga e consequentes gastos com aumento de pressão

5.3.2 Biofiltros humidificados

Os biofiltros humidificados são um mecanismo de tratamento biológico de gases odoríferos, que surgiu devido à limitação dos biofiltros em controlar o valor do pH do leito de enchimento (EPA , 2003).

Embora semelhantes a nível do processamento biológico, existem diferenças a nível do mecanismo do reactor.

Nos biofiltros humidificados ao contrário dos biofiltros em torre, existe a recirculação do líquido de irrigação. A recirculação do líquido é normalmente acrescida de nutrientes (Metcalf & Eddy, 2003) e possibilita o controlo do pH.

5.3.2.1 Mecanismo de funcionamento

Os biofiltros humidificados funcionam, a nível estrutural, à semelhança de torres de lavagem química, onde o efluente recirculado não é solução química, mas sim solução bioactiva. A solução bioactiva funciona como fonte de nutriente para o desenvolvimento dos microrganismos presentes no biofilme.

A solução é distribuída no topo de leito de enchimento, em contra corrente com o ar contaminado.

O ar a tratar é introduzido no fundo do reactor, através do sistema de ventilação. Os compostos odoríferos são forçados a passar através do leito onde são dissolvidos na fase líquida, uma vez que só assim conseguem ser adsorvidos e oxidados pelos microrganismos. A biomassa está suspensa no leito de enchimento e não no líquido recirculado. Após o processo de degradação biológica o ar tratado sai pelo topo do reactor.

A Figura 22 é um esquema simplificado do mecanismo em análise.

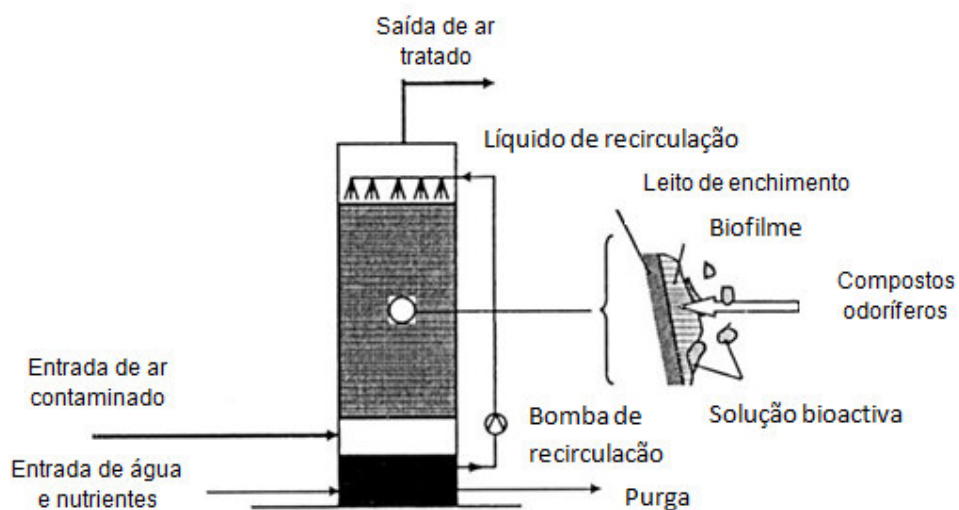


Figura 22 - Diagrama simplificado do processo de biofiltração por biofiltro humidificado (Deshusses & Gabriel, 2003).

Os microrganismos presentes no biofiltro humidificado encontram-se imobilizados numa matriz inorgânica, formando o biofilme. A Figura 23 mostra o mecanismo de remoção através da biomassa presente no leito enchimento de um biofiltro humidificado.

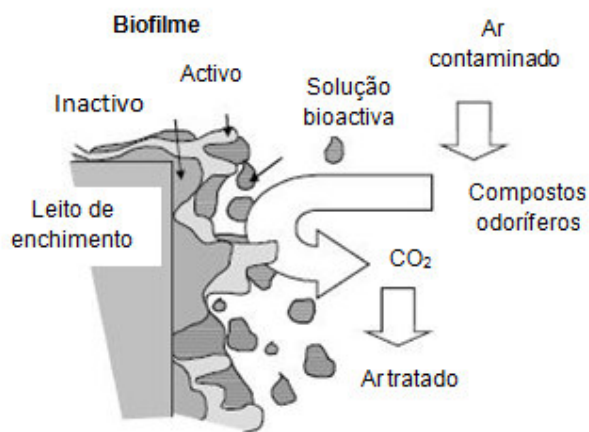


Figura 23 - Mecanismo biológico de remoção de compostos odoríferos em biofiltro humidificado (Deshusses & Cox, 2004).

5.3.2.2 Parâmetros de Dimensionamento

O desempenho do sistema, tal como no caso dos biofiltros, é determinado com base na eficiência de remoção de odores.

Existem outros parâmetros que permitem avaliar a eficiência de remoção do sistema, genericamente a remoção pode ser traduzida através da equação 10.

$$\text{Remoção} = \frac{C_{\text{entrada}} - C_{\text{saída}}}{C_{\text{entrada}}} \times 100$$

(Equação 10)

Onde,

Remoção = Quantidade de poluente retido no reactor (%)

C_{entrada} = Concentração do composto à entrada do reactor (g/m^3)

$C_{\text{saída}}$ = Concentração do composto à saída do reactor (g/m^3)

Como se trata de compostos no estado gasoso, a conversão de unidades de massa por volume é traduzida pela equação 11, que recorre à lei dos gases ideais para a referida transformação.

$$C = \frac{C_{\text{ppmv}} \times P_{\text{molecular}}}{24,776}$$

(Equação 11)

Onde,

C = Concentração de composto (g m^3)

C_{ppmv} = Concentração do composto em solução em partes por milhão em volume para concentrações gasosas (ppmv)

$P_{\text{molecular}}$ = Peso molecular do composto (g mol^{-1})

Para determinar a capacidade de eliminação de um dado composto odorífero, não basta apenas aplicar a equação 11, uma vez que esta é generalista e aplicada a qualquer tipo de sistema.

Para determinar com rigor a capacidade de eliminação do sistema de biofiltro humidificado é necessário recorrer a parâmetros específicos associados ao tipo de equipamento a utilizar, como demonstra a equação 12.

$$EC = \frac{C_{\text{entrada}} - C_{\text{saída}}}{V} \times Q$$

(Equação 12)

Onde,

EC = Capacidade de eliminação de compostos ($\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$)

C_{entrada} = Concentração de composto à entrada do biofiltro humidificado (g m^{-3})

$C_{\text{saída}}$ = Concentração de composto à saída do biofiltro humidificado (g m^{-3})

V = Volume do leito de enchimento do biofiltro humidificado (m^3)

Q = Caudal de ar a tratar no biofiltro humidificado ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$)

A capacidade de eliminação de determinado composto odorífero está relacionada com o caudal de ar a tratar, mas também com o volume ocupado pelo material de enchimento, que dependendo do tipo de equipamento pode ocupar 40 a 90% do volume total do reactor.

O material de enchimento constitui um importante parâmetro uma vez que dele dependem a capacidade de eliminação e também o tempo de retenção no leito (EBRT).

O tempo de residência do gás no meio de enchimento depende da porosidade deste, da dinâmica do fluido (solução bioactiva) e da quantidade de biomassa presente (Deshusses & Cox, 2004).

Segundo (Deshusses & Cox, 2004) a porosidade do leito varia entre 50 a 95% para leito de rocha vulcânica e material sintético respectivamente, a dinâmica do fluido induz um atraso na velocidade de atravessamento inferior a 5% do volume do leito e a biomassa ocupa entre 5 a 30 % do volume do referido leito.

Para garantir a capacidade máxima de eliminação compreendida entre 5-200g m⁻³h⁻¹ é necessário que a biomassa esteja bem adaptada ao meio de enchimento, que a disponibilidade de nutrientes seja equitativa, que a temperatura seja óptima assim como o valor de pH. Todos estes parâmetros encontram-se padronizados e sintetizados no Quadro 9.

Quadro 9 - Características de biofiltros humidificados (Deshusses & Cox, 2004).

Parâmetro	Dimensão
Altura do leito	1 - 5 m
Secção de atravessamento	1 - 3 000 m ²
Caudal de ar tratado	100 - 1 000 000 m ³ h ⁻¹
Volume de vazios (a)	
Estruturas sintéticas	90 - 95 %
Rocha vulcânica	~ 50 %
EBRT	2 – 60 s
Pressão	< 1 cm/coluna de água/profundidade do leito
Temperatura de operação	15 – 50 °C
Taxa de humidificação	0,01 – 10 m h ⁻¹
Taxa de líquido recirculado (b)	0,1 - 2 dia ⁻¹
Valor de pH no líquido recirculado	
Remoção de COV ou compostos de difícil biodegradabilidade	~7
Remoção de H ₂ S	1 - 2
Admissão de nutrientes inorgânicos (N, P, K)	0,05 - 1 valor normalmente considerado, mas dependente da cinética de remoção
Concentração de compostos à entrada do reactor	
COV	0,01 - 10gm ⁻³
Odores	500 - 50 000 Unidades de odor
Eficiência de remoção	60 - 99,9%

(a) Valor de referência para leito totalmente descolmatado. Este valor decresce no decorrer da exploração cerca de 10-30%.

(b) Taxa de biosolução por volume de líquido recirculado.

5.3.2.3 Meio de enchimento

É necessário que exista grande variedade de biomassa neste tipo de mecanismo para que a remoção de odores seja maximizada. Na verdade, a maioria da biomassa presente em biofiltros humidificados é semelhante à encontrada em determinadas fases do tratamento de águas residuais.

A biomassa dominante em biofiltros humidificados é aeróbia, uma vez que o sistema é arejado, no entanto, no interior do biofilme há condições para a formação de uma zona anaeróbia, onde compostos reduzidos de NO_x podem ser degradados, no entanto a presença de biomassa anaeróbia no sistema de biofiltração humidificada encontra-se em estudo (Deshusses & Cox, 2004).

Em biofiltros humidificados os compostos inorgânicos como o sulfureto de hidrogénio gasoso e moléculas orgânicas de baixo peso molecular (disulfureto de carbono e alguns mercaptanos) são tratados inicialmente (WEF, 2004). A degradação destes compostos deve-se à acção de bactérias autotróficas, que os utilizam como fonte de energia e recorrem ao dióxido de carbono, como fonte de carbono, permitindo assim o seu crescimento.

A remoção de hidrocarbonetos é feita através de microrganismos heterotróficos anaeróbios, que utilizam o ar odorífero como fonte de energia e carbono. A degradação de outros compostos odoríferos como sulfureto de dimetil ou o disulfureto de dimetil é feita recorrendo a microrganismos autotróficos e heterotróficos.

A parte activa, responsável pela degradação primária dos odores é de reduzida dimensão, como ilustra a Figura 23. Parte do biofilme presente no sistema torna-se inactivo no decorrer do processo, devido a limitações ao nível da transferência de massa, no entanto é de extrema importância para o processo, uma vez que é responsável pela degradação secundária de resíduos resultantes da degradação primária ou de outros compostos presentes no ar a tratar (Deshusses & Cox, 2004).

Devido às características do sistema, leito inorgânico, a adição de nutrientes como azoto, fósforo e potássio é importante para o desenvolvimento de biomassa. A adição de nutrientes é feita, como acima descrito, através de um mecanismo de spray. Assim a adição de biosolução promove a humidificação do sistema, é uma fonte de nutrientes que

permite controlar o crescimento de biomassa e um eficaz mecanismo de controlo do pH (Deshusses & Cox, 2004). Devido às características do processo, o leito de composto não é eficaz. As características deste material, nomeadamente a porosidade, contribuem para a acumulação de água no leito, o que limita o movimento do ar através do filtro (Metcalf & Eddy, 2003).

A diversidade de materiais de enchimento, tal como nos biofiltros, é elevada. Materiais como carvão activado em grão, camadas de anéis sintéticos e rochas vulcânicas (Ewies *et al.*, 1998).

O recurso a rochas vulcânicas como meio de enchimento foi utilizado na Alemanha com resultados positivos. A eficiência de remoção de H₂S associada a rochas vulcânicas é de 85% a 98%, enquanto em matérias sintéticas, esta pode atingir 99%. Este facto está relacionado com a menor área superficial por unidade de volume e também com a porosidade associada a este tipo de rocha (WEF, 2004).

O estudo de campo referido por Lantec Products numa estação de tratamento de águas residuais desenvolvido no estado de Iowa, nos Estados Unidos da América, indica que quando comparado o desempenho do leito de lava vulcânica com o leito sintético HD Q-PAC este apresenta maior eficiência. O melhor desempenho deste tipo de leito deve-se à elevada superfície de contacto disponível para a colonização de microrganismos, à resistência e uniformidade do material e baixos custos de manutenção.

Segundo o mesmo estudo a remoção de H₂S no leito HD Q-PAC é três vezes superior, por pé cúbico (35,31 m³), que no caso do leito de rocha vulcânica.

As Figuras 24 e 25 ilustram os dois tipos de leito acima referidos onde o estudo foi efectuado.

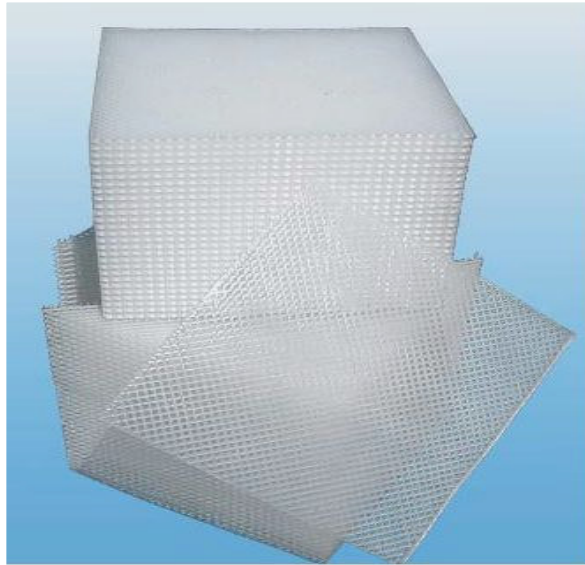


Figura 24 - Leito de enchimento HD
Q-PAC



Figura 25 - Leito de enchimento de rocha vulcânica

5.3.2.4 Mecanismos de controlo

O crescimento excessivo de biomassa em biofiltros humidificados constitui uma limitação na exploração deste tipo de sistemas, daí a necessidade de recorrer a mecanismos de controlo de crescimento de biomassa.

Muitos estudos laboratoriais têm sido desenvolvidos no sentido de encontrar mecanismos eficientes para a remoção de biomassa, ou seja, eliminar a biomassa em excesso, mantendo a eficiência de remoção de compostos odoríferos.

Alguns estudos apontam para a limitação de nutrientes essenciais como o azoto ou potássio na biosolução a administrar como forma de eliminação. O recurso a solução de NaCl a elevada concentração constitui um método de inibir o crescimento de biomassa. As estratégias acima referidas são eficientes na remoção de biomassa, no entanto a eficiência do reactor também baixa significativamente.

Uma das soluções apontadas como eficaz a nível quer do controlo de biomassa quer no desempenho do reactor é o recurso a microrganismos com reduzida taxa de crescimento, como os fungos. Este tipo de microrganismos, sujeitos às mesmas condições que as bactérias, possuem melhor desempenho, uma vez que possuem menor taxa de acumulação de biomassa e apresentam maior taxa de remoção (Deshusses & Cox, 2004).

O recurso a métodos físicos como a remoção manual da biomassa em excesso, a agitação do meio de enchimento ou a lavagem com água a elevada pressão são técnicas utilizadas.

5.3.2.5 Outras características

O tratamento biológico de odores constitui uma alternativa eficaz e ambientalmente sustentável na remoção de odores quando comparada com métodos químicos.

Com base nesta constatação, a conversão de equipamentos de tratamento químico para tratamento biológico é uma aposta recorrente no mercado onde a reabilitação de estações de tratamento de águas residuais.

Estudos técnicos têm sido desenvolvidos para avaliar o desempenho deste tipo de conversão. A conversão de torres de lavagem química em biofiltros humidificados é possível e eficaz no tratamento de H₂S para tempo de contacto 1,6 s. A remoção de outros compostos odoríferos como compostos reduzidos de enxofre, amónia e COV foi igualmente verificada. Após 8 meses de exploração foi possível comprovar a eficácia da referida transformação no tratamento de H₂S quando comparada com o uso de torres de lavagem química. Este estudo demonstra que as torres de lavagem química podem ser

convertidas em biofiltros humidificados, transformando-se assim numa forma económica e eficiente no tratamento de ar odorífero.

O Quadro 10 refere algumas das vantagens e inconvenientes associados ao sistema de biofiltros humidificados.

Quadro 10 - Vantagens e inconvenientes de biofiltros humidificados.

Vantagens	Inconvenientes
Design simples e flexível	Critérios de dimensionamento ainda em desenvolvimento
Baixo capital de investimento, monitorização e operação	Processo limitado pela taxa de dissolução do gás no líquido, necessidade de elevado EBRT ou recirculação de ar não odorífero
Capacidade de tratamento de H ₂ S para concentração superior a 500 ppm	Necessidade de substituição do leito
Boa capacidade tampão	Eficiência de remoção de 60% para H ₂ S
Capacidade de tratar elevado caudal de ar contaminado.	Necessidade de manutenção frequente Acumulação de biomassa em excesso no leito de enchimento, redução da superfície específica para a biodegradação dos compostos odoríferos que pode levar ao aumento da pressão exercida no leito de enchimento

5.3.3 Biomassa em suspensão

Tal como o mecanismo de biofiltração humidificada representa uma melhoria no controlo do pH, também o mecanismo de biomassa representa um avanço em relação à biofiltração humidificada, uma vez que pretendem ajustar dois problemas distintos: por um lado promover a adsorção de compostos odoríferos para a fase líquida e por outro lado prolongar o tempo de contacto da biomassa com o ar a tratar (EPA , 2003).

Ao contrário dos restantes tipos de tratamento acima referidos, onde a biomassa se encontra fixada no leito de enchimento artificial a biofiltração por biomassa em suspensão permite que os microrganismos se encontrem dispersos na fase líquida, à semelhança do processo de lamas activadas utilizado no tratamento de águas residuais (Ockeloen *et al.*,1996).

O principal mecanismo físico que actua é a adsorção (Ockeloen *et al.*, 1996).

Este mecanismo de biofiltração é menos recorrente que os biofiltros convencionais, apesar do sucesso da sua aplicação descrita na literatura (Kennes & Thalasso, 1998).

5.3.3.1 Mecanismo de funcionamento

O ar a tratar é processado em duas unidades distintas. A torre de absorção e o reactor de biomassa em suspensão (Owens & Krishnamurpy, 1997).

O ar contaminado é introduzido no fundo da torre de absorção, em contra-corrente com a biomassa suspensa na fase líquida. Aí os contaminantes gasosos são transferidos para a fase líquida através do fenómeno físico de absorção (Overcamp *et al.*,1993). A biomassa é posteriormente encaminhada para o reactor de biomassa em suspensão onde são adicionados nutrientes e é feito o controlo do pH. É neste reactor que os compostos odoríferos são metabolizados, decompostos e destruídos.

Parte do caudal afluente ao reactor de biomassa em suspensão é recirculado para a torre de absorção, sendo a purga efectuada no fundo da mesma.

O arejamento do reactor de biomassa em suspensão é feito com recurso a uma mistura de ar não odorífero com ar odorífero afluente à torre de absorção.

A Figura mostra 26 mecanismo de biofiltração por biofiltração humidificada.

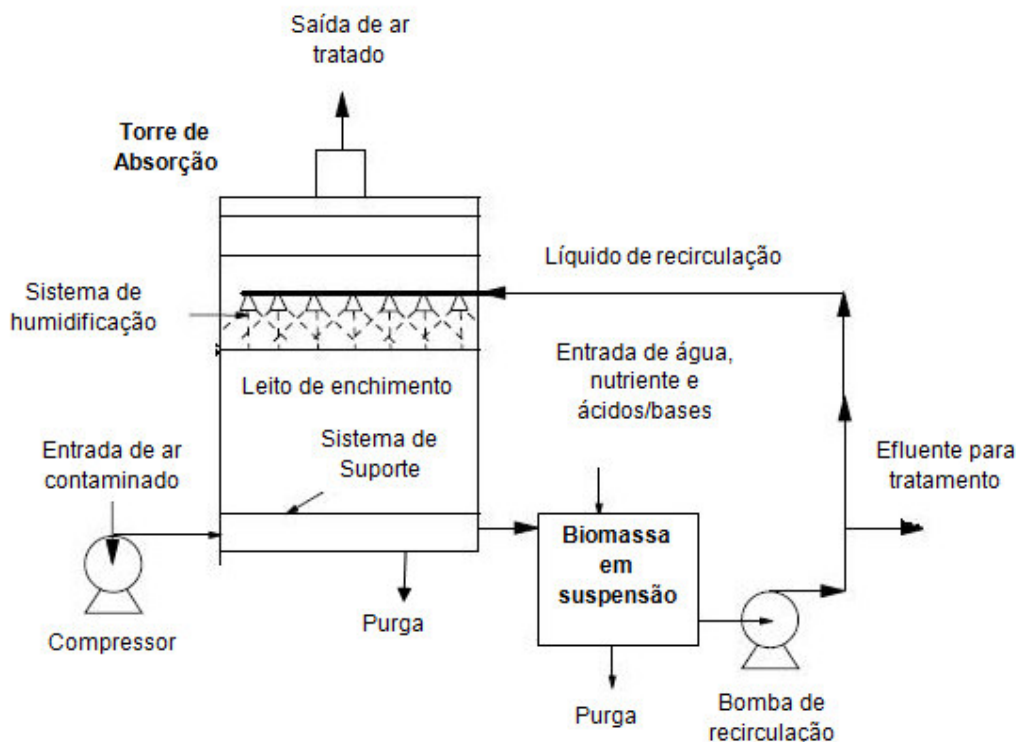


Figura 26 - Diagrama simplificado do processo de biofiltração por biomassa em suspensão (EPA , 2003).

O mecanismo de biomassa em suspensão assemelha-se, no que respeita à fase gasosa, ao processo de absorção química em torre de lavagem e o mecanismo de biofiltração humidificada representativo das reacções correspondentes à fase líquida deste tipo de tratamento (Ockeloen *et al.*, 1996).

Como o leito de enchimento se encontra submerso, a capacidade da fase líquida em absorver contaminantes gasosos é potenciada, pois o impacto da fase líquida no leito de enchimento conduz à formação de bolhas finas promovendo assim o aumento da interface entre a fase líquida e gasosa. O incremento desta interface permite aumentar a adsorção de compostos odoríferos por parte da fase líquida.

O reactor de biomassa em suspensão tem como função aumentar o tempo de contacto da fase líquida, ou seja, dos microrganismos e os compostos odoríferos a degradar. O tempo de contacto, recorrendo a este reactor pode ser de uma hora ou mais, dependendo da taxa de recirculação e da dimensão do reactor. O reactor constitui igualmente um local privilegiado para a adição de nutrientes e controlo das condições químicas do processo, nomeadamente no que respeita ao controlo do pH (EPA , 2003). Os principais parâmetros a ter em conta neste tipo de sistema são o tipo de microrganismos presentes, o tipo de meio de enchimento, a taxa de recirculação do líquido para a torre de absorção e o tempo de residência no leito (EBRT).

A eficiência de remoção está directamente relacionada com os parâmetros acima referidos, podendo estes ser manipulados, afectando directamente todo o desempenho da biofiltração. Segundo o modelo desenvolvido por (Diks & Ottengraf, 1991) a reacção que ocorre no biofilme dos bioscrubbers segue uma cinética de remoção de ordem zero.

Com base neste pressuposto Diks and Ottengraf verificaram experimentalmente que a direcção do fluxo quer da fase líquida quer da fase gasosa tinham efeito significativo na eficiência de remoção de compostos com elevado valor da constante de Henry, quando o total da eficiência no bioreactor era inferior a 50% (Ockeloen *et al.*, 1996).

A eficiência de remoção é mais sensível à velocidade superficial do gás que do líquido, quando a velocidade superficial do gás é decrescente, a eficiência de remoção aumenta, pois entra no reactor menor quantidade de substrato por unidade de tempo. Quando a velocidade superficial do líquido é decrescente, a fase líquida entra em equilíbrio com a fase gasosa, num curto espaço de tempo, promovendo um aumento de eficiência de remoção (Ockeloen *et al.*, 1996).

Apesar dos parâmetros acima referidos contribuírem para a optimização do desempenho do bioreactor de biomassa em suspensão, a eficiência de remoção de poluentes no biofilme é essencialmente limitada pelo valor da constante de Henry associada a cada composto (Ockeloen *et al.*, 1996).

A elevada eficiência de remoção é obtida para compostos com baixo valor de constante de Henry. Para valores de pH elevados, o aumento da eficiência é conseguido através do aumento da altura do leito de enchimento na torre de absorção, decréscimo da velocidade superficial do gás ou através do pré-tratamento do líquido recirculado (Ockeloen *et al.*, 1996).

5.3.3.2 Parâmetros de dimensionamento

Os biofiltros de biomassa em suspensão têm capacidade para tratar elevado caudal de ar odorífero a elevada concentração, permitindo assim reduzir custos de construção (Hansen & Rindel, 2000).

A eficiência de remoção associada a este tipo de sistemas atinge valores compreendidos entre de 90 a 99% (Ockeloen *et al.*, 1996).

Vários ensaios têm sido publicados acerca dos biofiltros de biomassa em suspensão, existindo diferenças significativas no que respeita ao tratamento de COV e Sulfureto de hidrogénio, sendo a eficiência de remoção associada a cada um destes exemplos.

Segundo (Le Cloirec *et al.*,2001) onde o etanol é utilizado como composto poluente (dadas as suas características representativas quer como COV quer como composto odorífero), as condições de operação do biofiltro de biomassa em suspensão encontram-se no Quadro 11. Os resultados decorrentes deste estudo indicam que, em condições descritas no Quadro 9 a eficiência de remoção do etanol, após 5 dias de adaptação é da ordem dos $45\% \pm 5\%$. A baixa eficiência de remoção pode ser explicada por dois factores: a elevada concentração de etanol à entrada da torre de absorção (170 mg L^{-1}), que influencia todo o processo de adsorção e a forma como o composto volátil foi detectado, através e um detector FID (Le Cloirec *et al.*,2001).

Quadro 11 - Condições de operação de biofiltro de biomassa em suspensão para remoção de COV.

Parâmetros	Valor
Velocidade superficial do gás (m h^{-1})	1 225 – 2 450
Carga no gás ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	0,410 – 0,819
Concentração de etanol (mg m^{-3})	50 - 500
Carga no líquido ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	0,400; 0,492; 0,560; 0,690

No que respeita ao tratamento de sulfureto de hidrogénio, segundo (Potivichayanon *et al.*,2006)., os microrganismos dominantes em bioreactores de biomassa em suspensão são: *Acinetobacter sp.* MU1_03 e *A. faecalis* MU2_03.

A eficiência de remoção de sulfureto de hidrogénio é favorecida com a presença de ambas as espécies. Quando no biofilme se encontra apenas uma das espécies acima referidas a eficiência de remoção é de 91% mas ambas estão presentes esta sobe para os 98% (Potivichayanon *et al.*,2006).

No Quadro 12 encontram-se sintetizados os principais parâmetros associados à remoção de sulfureto de hidrogénio.

Quadro 12- Parâmetros associados à remoção de sulfureto de hidrogénio em biofiltros de biomassa em suspensão.

Parâmetros	Valor
EBRT (s)	31,77
Taxa de irrigação (ml m^{-1})	13
Concentração de gás à entrada (ppmv)	100
pH	$\geq 6,4$
Eficiência máxima de remoção (%)	98

5.3.3.3 Mecanismo de controlo

O controlo do mecanismo de biomassa em suspensão é feito através da perda de carga associada à torre de absorção, mais concretamente à perda de carga associada ao meio de enchimento (Kennes & Thalasso, 1998). A taxa de irrigação do líquido à superfície do leito de enchimento da torre de absorção ver estar entre 20 e 60 $\text{m}^3 \text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ e a velocidade de aproximação do gás deve estar entre 0,5 e 2,5 m s^{-1} (Schegelmilch *et al.*, 2005).

O Quadro 13 indica as principais vantagens e inconvenientes associados ao sistema de biomassa em suspensão

Quadro 13 - Vantagens e inconvenientes de reactores de biomassa em suspensão.

Vantagens	Inconvenientes
Fácil controlo de importantes parâmetros como pH, temperatura, nutrientes. A remoção de produtos metabólicos pode ser alterada através da água injectada no reactor	Depende do grau de dissolução do gás, apenas remove eficientemente contaminantes com elevado grau de solubilidade (coeficiente de partição ar/água < 0,01).
Fácil controlo da composição da fase líquida	Controlo da biomassa tem de ser eficiente Para minimizar os resíduos sólidos gerados e manter a eficiência do processo
Elevada capacidade de aclimatização da biomassa o que promove maior eficiência de degradação de compostos odoríferos	A adição de fósforo e potássio é importante para o desempenho dos microrganismos, contudo em baixa concentração e em contacto com águas residuais pode gerar outros compostos odoríferos

5.3.4 Biomembranas

O sistema de tratamento por biomembranas constitui uma alternativa aos restantes mecanismos biológicos de tratamento (Reij, *et al.*,1998). A evolução da tecnologia associada a este tipo de mecanismo tem sido constante ao longo dos últimos 30 anos (Crawford, *et al.*,2002).

A emissão de compostos orgânicos voláteis contendo enxofre (VOSC) é responsável por grande parte dos odores, contudo devido às características acima descritas, nomeadamente o baixo valor limiar estes não são de fácil remoção através de biofiltros convencionais, uma vez que os biofiltros convencionais estão sobretudo dotados para remover compostos odoríferos complexos (De Bo *et al.*, 2002).

Este tipo de tecnologia permite tratar compostos odoríferos complexos, com recurso a membranas integradas em bioreactores (Ergas & McGrath, 1997). Nestes casos a

membrana promove a interface entre os compostos gasosos (ar odorífero) e a fase líquida (solução contendo nutrientes). Os poluentes gasosos são difundidos através da membrana onde são posteriormente degradados através dos microrganismos (De Bo *et al.*, 2002).

Existe grande variedade de membranas para o tratamento de odores no mercado actual, dependendo do tipo de material (denso ou de poros hidrofóbicos) e de biomassa (fixa ou suspensa) (Reij *et al.*, 1998).

5.3.4.1 Mecanismo de funcionamento

À semelhança dos restantes tipos de tratamento biológico, também nas membranas os poluentes presentes na fase gasosa são degradados por microrganismos presentes na fase líquida e transformados em compostos inofensivos como CO₂ e H₂O e minerais (Reij *et al.*, 1998).

Existe uma enorme diversidade de materiais que constituem as membranas. O presente trabalho apenas foca dois tipos de matérias, os mais utilizados no tratamento de gás odorífero. Material constituído por microporos hidrofóbicos e material denso.

No bioreactor de membranas para tratamento do ar contaminado (MBRWG), a membrana funciona como interface entre a fase gasosa e a fase líquida, como mostra a Figura 27 (Reij *et al.*, 1998).

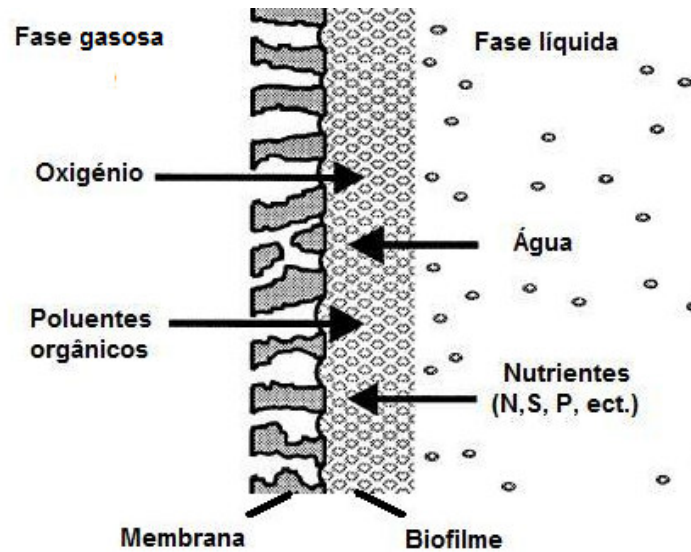


Figura 27 - Diagrama simplificado de bioreator de membrana hidrofóbica (Reij *et al.*, 1998).

5.3.4.1.1 Membranas de microporos hidrofóbicos

O ar contaminado com COV entra na membrana através dos seus microporos hidrofóbicos onde os componentes solúveis são difundidos através do biofilme presente na fase líquida, onde a biodegradação tem lugar (Ergas & McGrath, 1997).

A membrana constitui um mecanismo de permeabilidade selectiva. O tratamento biológico com recurso a membranas pode ser descrito como extracção de componentes da fase gasosa para a fase líquida através da degradação dos compostos nocivos pelos microrganismos (Reij *et al.*, 1998).

O fluxo de compostos voláteis que passam através da membrana pode ser descrito através da equação 13 (Prasad & Sirkar, 1992)

$$J = K_1 \times A \left(\frac{C_g}{m - C_l} \right)$$

(Equação 13)

Onde,

J = Fluxo de compostos através da membrana (mol s^{-1})

K_1 = Coeficiente de transferência de massa baseado na concentração de contaminante presente na fase líquida (m s^{-1})

A = Área superficial da membrana (m^2)

C_g e C_l = Concentração na fase gasosa e líquida (mol m^{-3})

m = Coeficiente de partição ar/água (concentração de gás (mol m^{-3})/concentração de água (mol m^{-3}))

A diferença de concentração entre a fase gasosa e a fase líquida é a força motriz para que a difusão de contaminantes através da membrana se processe.

A força motriz depende da intensidade do coeficiente de partição ar/água (m), quanto maior o seu valor, menor a intensidade da força. A força motriz depende também do valor da concentração do contaminante na fase líquida (C_l), que depende do desempenho dos microrganismos, da sua aptidão para degradar os compostos odoríferos.

Outro factor que influencia a força motriz é a área superficial de contacto da membrana (A).

Os microporos das membranas hidrofóbicas são constituídos por matrizes poliméricas de polipropileno ou Teflon, cujo diâmetro dos poros está compreendido entre 0,01 a 1,0 μm . Este tipo de material é mais permeável que o material denso, contudo mais susceptível de ser revestido pela biomassa (Reiji *et al.*, 1998).

Como os microporos constituintes das membranas são hidrofóbicos a sua afinidade para a fase gasosa é bastante superior que para a fase líquida. Existe no entanto uma pressão crítica suportável pelos microporos da membrana, que ao ser excedida influencia todo o normal mecanismo de funcionamento de transferência de massa entre as fases gasosa e líquida.

Assim a equação 14 traduz a pressão crítica suportada por membranas de poros cilíndricos (Sirkar, 1992).

$$\Delta P = \frac{(2\gamma \cos \theta)}{R}$$

(Equação 14)

Onde,

ΔP = Pressão crítica em microporos cilíndricos

γ = Tensão na interface gás/líquido (N m^{-1})

θ = Ângulo de contacto do polímero com a superfície ($^\circ$)

R = Raio do microporo (m)

A pressão crítica está associada ao conceito mais específico, a resistência à transferência de massa.

A resistência total à transferência de massa ($\frac{1}{K_1}$) da fase gasosa para a líquida é a combinação de diferentes resistências, como mostra a Figura 28 e descreve a equação 15 (Sirkar, 1992).

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{k_g m} + \frac{1}{k_m m} + \frac{1}{k_1}$$

(Equação 15)

Onde,

k_g = Coeficiente de transferência de massa na fase gasosa (m s^{-1})

k_m = Coeficiente de transferência de massa na membrana (m s^{-1})

k_1 = Coeficiente de transferência de massa na fase líquida (m s^{-1})

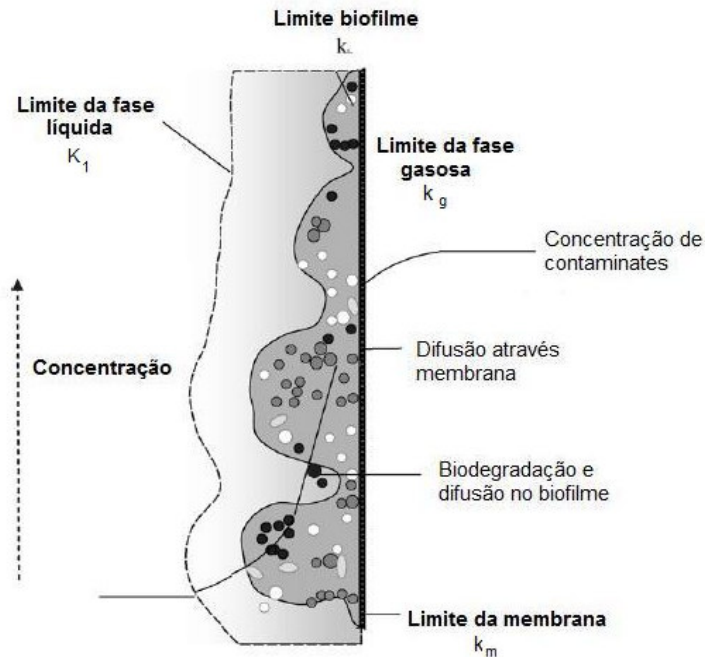


Figura 28 - Diagrama simplificado do mecanismo de difusão através da membrana (Kumar *et al.*, 2008).

Quer o k_1 quer k_g dependem do caudal da fase líquida e gasosa e da taxa de reacção da fase líquida. Se durante a transferência de massa a fase gasosa para a fase líquida, o contaminante desaparecer, através de reacção química, existe um acréscimo da transferência de massa.

O valor de k_1 sofre um significativo acréscimo consoante a actividade dos microrganismos que constituem o biofilme, presentes na fase líquida. O coeficiente de transferência de massa (k_m), que ocorre dentro da membrana pode ser calculado através da equação 16.

$$k_m = \frac{D\epsilon}{\delta_T}$$

(Equação 16)

Onde,

D = Coeficiente de difusão ($m^2 s^{-1}$)

δ = Espessura da membrana (m)

ϵ = Porosidade da membrana

T = Turtusidade

A porosidade da membrana é a fracção de poros presente na membrana e a turtuosidade é um factor de forma associada aos poros da membrana (Reij *et al.*, 1998).

A Figura 29 representa a difusão dos compostos voláteis, presentes na fase gasosa através dos microporos da membrana, para a fase líquida, onde são degradados (Reiji *et al.*, 1998).

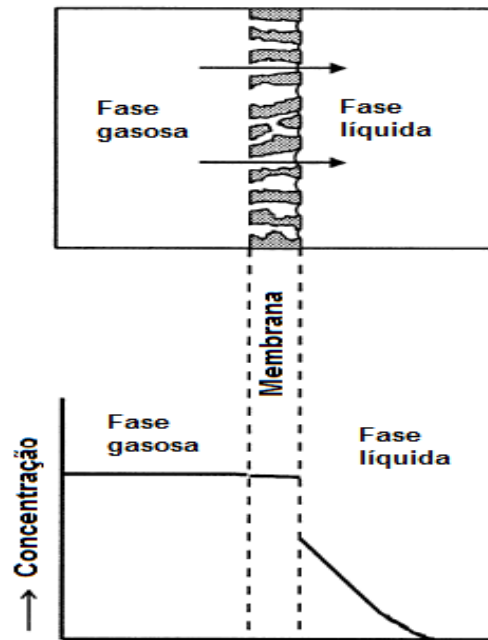


Figura 29 - Diagrama simplificado do mecanismo de difusão através da membrana de microporos hidrofóbicos (Reij *et al.*, 1998).

5.3.4.1.2 Membranas densas

Este tipo de material é mais selectivo que os microporos hidrofóbicos (Reiji *et al.* 1998). Neste tipo de membranas o mecanismo de transporte através da membrana é bastante diferente. Neste caso os compostos voláteis são absorvidos no interior do material e difundidos no polímero, existindo uma diminuição significativa na concentração de contaminantes no interior da própria membrana, a degradação tem início no interior da própria membrana e posteriormente na fase líquida, através da acção dos microrganismos mostra a Figura 28.

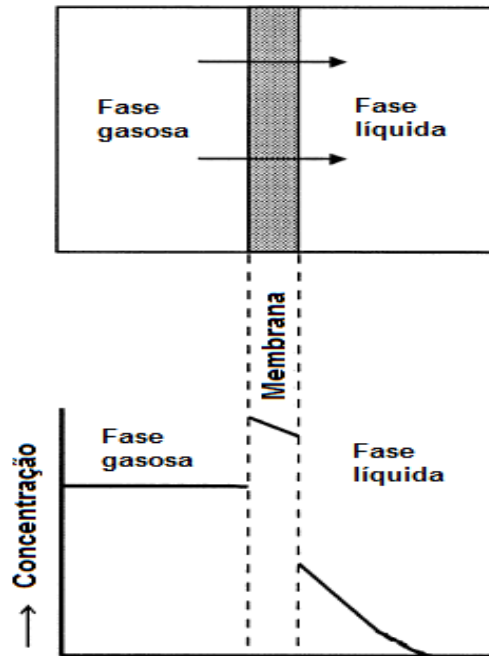


Figura 30 - Diagrama simplificado do mecanismo de difusão através da membrana de material denso (Reij *et al.*, 1998).

A equação que traduz o coeficiente global de transferência e massa da fase gasosa para a fase líquida é semelhante à equação 17.

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{k_y m} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_1}$$

(Equação 17)

A principal diferença é a forma de cálculo do coeficiente de transferência de massa na membrana (k_m). Este depende da solubilidade e da difusibilidade dos compostos na matriz da membrana (Mulder, 1996), de acordo com a equação 18.

$$k_m = \frac{P}{\delta} = \frac{S_m D_m}{\delta}$$

(Equação 18)

Onde,

P = Permeabilidade da membrana ($m^2 s^{-1}$)

S_m = Solubilidade

D_m = coeficiente de difusibilidade na membrana ($m^2 s^{-1}$)

A solubilidade é a concentração na membrana ($mol m^{-1}$) que depende do equilíbrio de concentração na fase líquida. Para cada composto quer a solubilidade quer a difusibilidade diferem e a resistência à transferência de massa é conseqüentemente afectada. Este facto faz com que alguns compostos voláteis tenham uma interacção específica com a membrana, promovendo assim uma selectividade natural por parte da membrana (Reiji *et al.*, 1998).

No quadro 14 são apresentadas alguns condicionalismos e vantagens associadas à tecnologia de biomembranas.

Quadro 14 - Vantagens e inconvenientes de biomembranas.

Vantagens	Inconvenientes
Fácil adição de nutrientes e agentes tamponizantes para controlo da biomassa	A taxa de transferência de massa na da membrana depende do coeficiente de partição do contaminante e da respectiva taxa de degradação na fase líquida
O caudal da fase gasosa e líquida podem ser controlados e manipulados independentemente	Baixa eficiência para contaminantes pouco solúveis (Exemplo: remoção 58% de propeno que é pouco solúvel e apresenta elevada resistência à transferência para a fase líquida)
Contaminantes da fase gasosa são selectivamente extraídos, através da escolha do material da membrana	Elevado custo
Remoção > 95% de tolueno e diclorometano	Possibilidade de existência de elevada quantidade de biosólidos, devido à permanência de biomassa no sistema.
	Eficiência de remoção 97% de tolueno (membrana fibra de polietileno), mas existe declínio deste valor à medida que a membrana fica colmatada Mecanismo apenas testado à escala laboratorial

5.3.5 Combinação de sistemas

A combinação de diferentes mecanismos biológicos para o tratamento do ar odorífero resultante do Tratamento de Águas Residuais é uma prática recorrente. Países como os Estados Unidos da América e alguns países Europeus são exemplo da eficácia associada a esta combinação (WEF, 2004).

A combinação de sistemas pode passar pela associação de apenas um tipo de biofiltração, como o caso de biofiltros em linha, ou pela associação de diferentes mecanismos de biofiltração como a associação de biofiltros e biofiltros humidificados ou biomassa em suspensão e biofiltros humidificados (Schegelmilch *et al.*, 2005).

5.3.5.1 Biofiltros convencionais em linhas

Com o objectivo de promover maior tempo de contacto dos microrganismos com o efluente a degradar, é recorrente o uso de biofiltros convencionais em módulos horizontais (EPA , 2003), como representa a Figura 31.



Figura 31 - Associação de biofiltros convencional em serie horizontal.

5.3.5.2 Biofiltros convencionais e Biofiltros humidificados

Nos Estados Unidos a combinação de biofiltros humidificados com biofiltros é uma estratégia recorrente que potencia a eficiência do sistema. A Figura 32 ilustra o mecanismo de funcionamento destes dois tipos de sistemas (WEF, 2004).

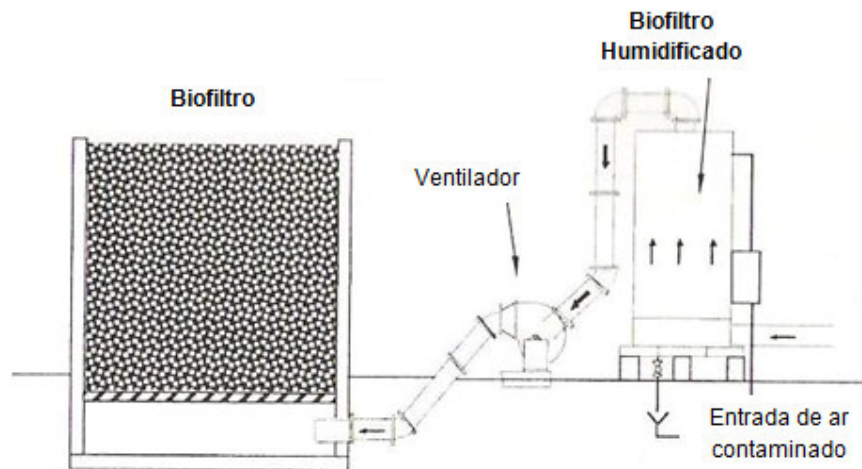


Figura 32 - Diagrama simplificado da combinação de biofiltração humidificada e biofiltração convencional (WEF, 2004).

Os biofiltros humidificados são utilizados para remover H_2S gasoso e compostos orgânicos de baixo peso molecular contendo enxofre, constituindo assim um processo de pré-tratamento ao biofiltro convencional. A biofiltração humidificada conduz à redução de H_2S gasoso com recurso a microrganismos autotróficos, permitindo que o reduzido valor de pH não afecte o desempenho do sistema, uma vez que os restantes compostos odoríferos são removidos através de um sistema de biofiltração convencional, onde os microrganismos heterotróficos possuem condições óptimas para o seu desenvolvimento e colonização.

6. Conclusão

Em consequência da ausência de mecanismos de depuração natural eficazes para acompanhar as exigências de um crescimento exponencial da população, surge a necessidade de encaminhar e tratar os resíduos gerados, com especial destaque para as águas residuais.

Os odores resultantes da drenagem e tratamento de águas residuais constituem uma consequência indesejada cuja eliminação se torna prioritária numa sociedade cada vez mais exigente.

De conceito relativo e pouco consensual entre a comunidade científica, o odor foi alvo de sucessivos estudos e técnicas para poder ser determinado, medido e avaliado de modo a consistir um parâmetro objectivo e universal.

A combinação de métodos olfactométricos e métodos de análise química, constituiu o passo decisivo para a complementaridade e definição do conceito de odor, cuja EN 13725 European Standard for the Determination of Odor Concentration by Dynamic Olfactometry de 2003, veio clarificar.

Da grande diversidade de compostos odoríferos presentes na água residual são os compostos de enxofre e os compostos de azoto com principal incidência para o amoníaco e o azoto orgânico que mais contribuem para o odor desagradável e característico da ETAR. Dos compostos de enxofre destaca-se o sulfureto de hidrogénio.

A emissão de odores em é influenciada pela solubilidade do gás dissolvido, pela concentração do contaminante no gás na fase líquida, pela temperatura e pelo pH.

A formação de odores dá-se sobretudo no tratamento da fase sólida, com especial destaque para o espessamento de lamas. Das restantes fases de tratamento, o tratamento preliminar é responsável por valores de emissão elevados.

Encontrados os principais contaminantes odoríferos e o local predominante da sua formação é necessário proceder ao seu tratamento.

Os tipos de tratamento de contaminantes odoríferos mais frequentes em ETAR são os físico-químicos e térmicos ou biológicos.

As torres de adsorção e as torres de lavagem são os principais tipos de tratamento físico-químico e térmico utilizado.

As torres de adsorção com recurso a carvão activado são eficientes na remoção de COV e compostos reduzidos de enxofre. A remoção de sulfureto de hidrogénio só é feita se a sua concentração no efluente for reduzida.

As torres de lavagem permitem remover sulfureto de hidrogénio, amoníaco e alguns compostos orgânicos, no entanto é necessário recorrer pelo menos a dois estágios para os remover. As eficiências remoção são elevadas mesmo para elevadas concentrações afluentes.

O tratamento biológico de odores, cada vez mais utilizado em ETAR, recorre à capacidade de alguns microrganismos metabolizarem e degradarem contaminantes odoríferos, transformando-os em dióxido de carbono, água e biomassa.

Existe uma grande diversidade de mecanismos de biofiltração: os biofiltros convencionais, os biofiltros humidificado, os bioreactores de biomassa em suspensão e, mais recente, a as biomembranas.

Para que a biofiltração seja eficiente é necessário monitorizar e controlar parâmetros como o pH do leito de enchimento, a quantidade de nutrientes, humidade e temperatura.

Os biofiltros convencionais têm capacidade de tratar, num único órgão, compostos como o sulfureto de hidrogénio e grande diversidade de COV, ácidos orgânicos, dióxido de enxofre, óxidos de azoto, butano e isobutano. A eficiência de remoção destes é elevada. No entanto é necessário garantir a ausência de material particulado e são necessárias grandes áreas para implementação do sistema. O controlo do sistema é limitado sobretudo no que respeita à adição de nutrientes e controlo do pH.

Os biofiltros humidificados permitem um controlo eficaz do pH, pois existe recirculação da fase líquida. Este facto permite igualmente o controlo de parâmetros como a quantidade de nutrientes e humidade.

Este mecanismo de design simples e flexível não requer elevados custos de manutenção e operação e permite tratar sulfureto de hidrogénio de elevada concentração bem como

COV. A acumulação de biomassa no reactor é um dos principais problemas associados a este mecanismo.

Os bioreactores de biomassa em suspensão são constituídos por 2 reactores distintos, o primeiro onde se dá a adsorção de contaminantes para a fase gasosa e o segundo onde tem lugar o contacto da biomassa o substrato agora presente na fase líquida. Este facto permite que a eficiência do processo seja potenciada pois o tempo de contacto dos microrganismos com os contaminantes é prolongado. A existência de um bioreactor de biomassa em suspensão permite que um controlo efectivo do pH, nutrientes.

As biomembranas permitem a remoção de compostos odoríferos complexos e COV. A eficiência do processo está intrinsecamente relacionada com o tipo de material que é constituída a membrana.

Embora esteja apenas em fase de teste este mecanismo constitui uma aposta promissora na remoção de compostos odoríferos, sendo para isso necessário caracterizar e quantificar o caudal de ar a tratar.

Embora o mecanismo de biofiltração se enquadre numa política de sustentabilidade existem novos desafios para que o tratamento de contaminantes odoríferos constitua cada vez mais uma alternativa eficiente e economicamente viável.

Referências Bibliográficas

Amaral, L. M. M., (2006). *Apontamentos de Técnicas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais*. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Monte da Caparica.

ASTM. (1991). Standard Practice for Determination of Odor and Taste Threshold by a Forced- Choice Ascending Concentration Series Method of Limits. Philadelphia, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials.

ASTM. (1999). Standard Practice for Suprathreshold Odor Intensity Measurement. Philadelphia, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials.

Auria, R., Aycaguer, A. C., & Deviny, J. S. (1998). "Influence of water content on degradation rates for ethanol in biofiltration". *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48, pp. 65-70.

Bliss, P. J., Schulz, T. J., Senger, T., & Kaye, R. B. (1996). "Odours Measurement-Factors affecting olfactometry panel performance". *Water Science and Technology*, 34, pp. 549-556.

Bohn, H. L., & Bohn, R. K. (1988). *Soil Beds Weed Out Air Pollutants*, Vol. 95. Chemical Engineering.

Both, R. (2001). "Directive on odours in ambient air: an established system of odour measurement and odour regulation in Germany". *Waste Science and Technology*, 44, pp. 119-126.

Boyle, J. (2000). *Controlling odours from municipal and industrial wastewater plant - Design and operation of biofilters*. B.C. Hydro Water and Wastewater Center.

Card, T. (2001). *Chemical odour scrubbing systems- Odours in wastewater treatment: measurement, modelling and control*. 1st Edition, IWA Publishing. London.

Crawford, G., Fernandez, A., Shawwa, A., & Daigger, G. (2002). Competitive binding and evaluation of membrane bioreactor equipment- tree large case studies. *Proceeding of WEF 75th Annual Conference and Exposition*. Chicago.

De Bo, I., Van Langenhove, H., & Heyman, J. (2002). "Removal of a dimethyl sulfide from waste air in a membrane bioreactor". *Desalination*, 148, pp. 281-287.

Deshusses, M. A., & Cox, H. J. (2004). Biotrickling filters for air pollution control. *Department of Chemical and Environmental Engineering - University of California*.

DeZwart, J. M., & Kuenen, J. G. (1992). "C1- cycle of sulfur compounds". *Biodegradation*, 3, pp. 37-59.

Diks, R. M., & Ottengraf, S. P. (1991). "Verification studies of a simple model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter". *Bioprocess and Engineering*, pp. 93-99.

Dravnieks, A., & Jark, F. (1980). "Odor Threshold Measurement by Dynamic Olfactometry: Significant Operational Variables". *Journal of the Air Pollution Control Association* , 30, pp. 1284-1289.

Dravnieks, A., Schmidtsdorf, W., & Mellgaard, M. (1986). "Odor Thresholds by Forced-Choice Dynamic Triangle Olfactometry: Reproducibility and Methods of Calculation." *Journal of the Air Pollution Control Association* , 36, pp. 900.

EN 12255-9. (2002). *Wastewater treatment plants- Part 9: Odours control and ventilation* . Brussels: European Committee for Standardization (CEN).

EN 13725. (2003). *European Standard on Air Quality- Determination of odours concentration by dynamic olfactometry* . European Committee for Standardization (CEN).

EPA . (2003). *Using Bioreactors to Control Air Pollution*. Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov/ttn/atw/bio/bio_rsched.html (accessed February 2002).

EPA. (1985). *Design Manual, Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants*. U.S. Environmental Protection, Agency. Washington D.C.:

EPA. (2003). Toxicological Review Of hydrogen Sulfide (CAS n° 7783-06-4).

Ergas, S. J., & McGrath, M. S. (1997). Membrane bioreactor for control of volatile organic compound emissions. *Journal of Environmental Engineering ASCE* , 123, pp. 593-598.

Ewies, J. B., Ergas, J., Chang, D., & Schroeder, E. D. (1998). *Bioremediation Principles*. McGraw-Hill, Inc. Boston.

Frechen, F. B. (1988). "Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany". *Water Science and Technology* , 20, pp. 261-266.

Gabriel, D. & Deshusses, M. A. (2003). Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for air H₂S emission control. *Department of Chemical and Environmental Engineering - University of California* . (CAS 92521).

Gonçalves, M. L. (2001). *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções- Análise quantitativa* , 4ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian.

Gostelow, P., Parsons, S. A., & Stuetz, R. M. (2001). "Odours Measurements for Sewage Treatment Works". *Water Research* , 35, pp. 579-597.

Gray, N. F. (2004). *Biology of Wastewater Treatment*, Volume 4. 2nd Edition. Imperial College Press.

Hanneke, F. O., Thomas, J. O., & Grady Jr., C. L. (Março de 1996). "Engineering Model for Fixed-Film Bioscrubbers". *Journal of Environmental Engineering* , 122, pp. 191-197.

Hansen, N., & Rindel, K. (2000). "Bioscrubbing: an effective and economic solution to odour control at wastewater treatment plants". *Water Science and Technology* , 41, pp. 155-64.

Hyun-Keun, S. (2008). "Pilot-scale compost media biofilter treatment of volatile organic compounds". *Compost Science & Utilization* , 16, pp. 83-89.

IAWPRC. (1986). *Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*. Denver, Colorado: American Water Works Association Research Foundation, American Water Works Association.

Jinks, A., & Laing, D. G. (2001). "The analysis of odor mixtures:evidence for a configurational process". *Physiology & Behavior* , 72, pp. 51-63.

Kennes, C., & Thalasso, F. (1998). "Waste gas biotreatment technology". *Journal of Chemistry and Biotechnology* , 72, pp. 303-322.

Kim, H., Murthy, S., Poet, C., Ramirez, M., Strawn, M., Park, M., (2003). "Examination of Mechanisms for Odors Compound Generation During Lime Stabilization". *Water Environment Research* , 75, pp. 121-125.

Koe, L. C. (1989). *Encyclopedia of Environmental Control Technology*, Volume 3. Gulf Publishing Company.

Kumar, A., Dewulf, J., Van Langenhove, H. (2008). "Membrane-based biological waste gas treatment ". *Chemical Engineering Journal*, 136, pp. 82-91.

Le Cloirec, P., Humeau, P., & Ramirez-Lopez, E. (2001). "Biotreatments of odours: control and performances of a biofilter and a bioscrubber". *Water Science and Technology* , 44, pp. 219-226.

Littarru, P. (2007). "Environmental odours assesement from waste treatment plants: Dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers "electronic nose"". *Waste Management* , 27, pp. 302-309.

Lund, H. F. (1971). *Industrial pollution control handbook*. McGraw- Hill, Inc.

Mahin, T. (2001). "Comparison of different approaches used to regulate odours around the world". *Water Science and Technology* , 44, pp. 87-102.

Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering:Treatment and Reuse* . 4th Edition. McGraw-Hill,Inc.

Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Ockeloen, H. F., Overcamp, T. J., & Grady, C. L. (1996). "Engineering model for fixedfilm bioscrubbers". *Journal of Environmental Engineering* , 122, pp. 191-197.

Overcamp, T. J., Chang, H. C., & Grady Jr, C. L. (1993). "An integrated theory for suspended-growt bioscrubbers". *Journal of Air and Waste Manegnments Association* , 43, pp. 753-759.

Owens, T., & Krishnamurpy, P. E. (1997). Bioscrubber Technology for the Control of COV and/or Ammonia Laden Process Streams. *Paper#2* . EPA Edition.

Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle, H. T., & Gardner, J. W. (2003). *Handbook of Machine Olfaction-Electronic Nose Technology*. WILY-VCH.

Pomeroy, R. D. (1974). *Process Design Manual for Sulfide Control in Sanitary Sewerage Systems*. Washington, D.C.: E.P.A-625/1;U.S. Environmental Protection Agency.

Potivichayanon, S., Pokethitiyook, P., & Kruatrachue, M. (2006). "Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system". *Process Biochemistry* , 41, pp. 708-715.

Prasad, R., & Sirkar, K. K. (1992). *Membrane extraction: Membrane-based solvent extraction*". New York.

Quigley, C., Easter, C., Burrowes, P., & Witherspoon, J. (2004). "Biotechnology-based odour control: design criteria and performance data. 50 .Odours and IWA Publishing
Organic CompoundsII- Measurement, Regulation and Control Techniques. pp. 319-327.

Ramel, M., & Nomine, M. (2000). "Physicochemical characterisation of odours". *Analisis* , 28, pp. 171-179.

Ranau, R., Kleeberg, K. K., Schlegelmilch, M., Streese, J., Stegmann, R., & Steinhart, H. (2005). Analytical determination of the suitability of different processes for the treatment of odorous waste gas. *Waste Management* , 25, pp. 908-916.

Reij, M., Keurentje, J. F., & S., H. (1998). "Membrane bioreactors for waste gas treatment". *Journal of Biotechnology* , 59, pp. 155-167.

Ribeiro de Sousa, E., & Saldanha Matos, J. M. (1990). Ocorrência, Efeitos e Controlo de Septicidade em Colectores. In *Manual de Saneamento Básico- Abastecimento de Água e Esgotos* . Ministério do Ambiente e dos Recursos Naturais.

Rouessac, F., & Rouessac, A. (2001). *Chemical analysis- modern instrumentation methods and techniques*. 4th Edition. Wiley.

Schegelmilch, M., Streese, J., & Stegmann, R. (2005). "Odour management and treatment technologies: An overview". *Waste Management* ,25, pp. 928-939.

Sirkar, K. K. (1992). *Membrane Handbook- Other new membrane processes*. (W. W. Ho, & K. K. Sirkar, Edits. New York

Smet, E., Lens, P., & Van Langenhove, H. (1998). "Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , 28, pp. 89-117.

Spellman, F. R. (2003). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. Lewis Publishers.

Spellman, F. R. (1999). *Spellman's Standard Handbook for Wastewater Operators* ,Vol. 1: Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania.

- Stuetz, R. M., Fenner, R. A., & Engin, G. (1999). "Assesment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry". *Water Research* , 33, pp. 453-461.
- Stuetz, R., & Fenner, D. (1998). Electronic nose: a new tool in odours management. *WQI* .
- Turk, A., Switala, E. D., & Thomas, S. H. (1980). "Suprathreshold Odor Measurement by Dynamic Olfactometry: Principles and Practice". *Journal of the Air Pollution Control Association* , 30, 1289-1294.
- van Groenestijn, J. W., & Kraakman, N. R. (2005). "Recent developments in biological waste gas purification in Europe". *Chemical Engineering Journal*, 113, pp. 85-91.
- Van Langenhove, H., & De heyder, B. (2001). *Biotechnological treatment of sewage odours:Odours in wastewater tratament:measurement, modelling and control* , 1st Edition. IWA Publishing. London.
- Water Quality & Treatment. (1999). A Handbook of Community Water Supplies. MacGrow-Hill.
- Webster, N. A. (1990). Evaluation Criteria for the Installation of N- Vitro Soil Process. *2nd International Conference on Advance Alkaline Pasteurization of Municipal and Biological Wastewater Sludges for Beneficial Utilization*. Stuart Island, Florida.
- WEF. (2004). *Control of Odors and Emissions from Wastewater Treatment Plants-Manual of Practice n° 25*. USA: Water Environment Federation.
- WEF. (2003). *Wastewater Treatment Plant Design*. P. Aarne Vesilind, R. L. Rooke, & B. University Edition. IWA Publishing. Pennsylvania.
- WEF/ASCE. (1995). *Odor control in wastewater treatment plants. Water Environment Federation - Manual of Practice n° 22* .Volume 82. USA: American Society of Civil Engineers (ASCE).
- Williams, T. O., & Miller, F. C. (1992a). *Odor Control Using Biofilters* , Volume 33. BioCycle.
- Witherspoon, J., Allen, E., & Quigley (2004). "Modelling to assist in wastewater collection system odours and corrosion potential evaluations". *Water Science and Technology* , 50, pp. 177-183.
- Yongsiri, C., Vollertsen, J., Rasmussen, M., & Hvitved-Jacobsen, T. (2004). Air-Water Transfer of Hydrogen Sulfide: An Aproach for Application in Sewer Networks. *Water Environment Research* , 76, pp. 81-88.
- Young, P. J. (1984). "Odours from effluent and waste treatment". *Effluent Water Treatment Journal* , 24, pp. 189-195.

ANEXOS

Anexo I

Quadro I – Composição típica de uma água residual não tratada.

Constituinte	Forte	Média	Fraca
Sólidos totais	1200	720	350
Dissolvidos totais	850	500	250
Voláteis	325	200	105
Não voláteis	525	300	145
Suspensos totais	350	220	100
Voláteis	275	165	80
Não voláteis	75	55	20
CBO ₅	400	220	110
COT	290	160	80
CQO	1000	500	250
Azoto total (N)	85	40	20
orgânico	35	15	8
amônia livre	50	25	12
nitritos	0	0	0
nitratos	0	0	0
Fósforo total (P)	15	8	4
orgânico	5	3	1
inorgânico	10	5	3
Cloretos	100	50	30
Alcalinidade (como CaCO ₃)	200	100	50
Óleos e gorduras	150	100	50

Anexo II

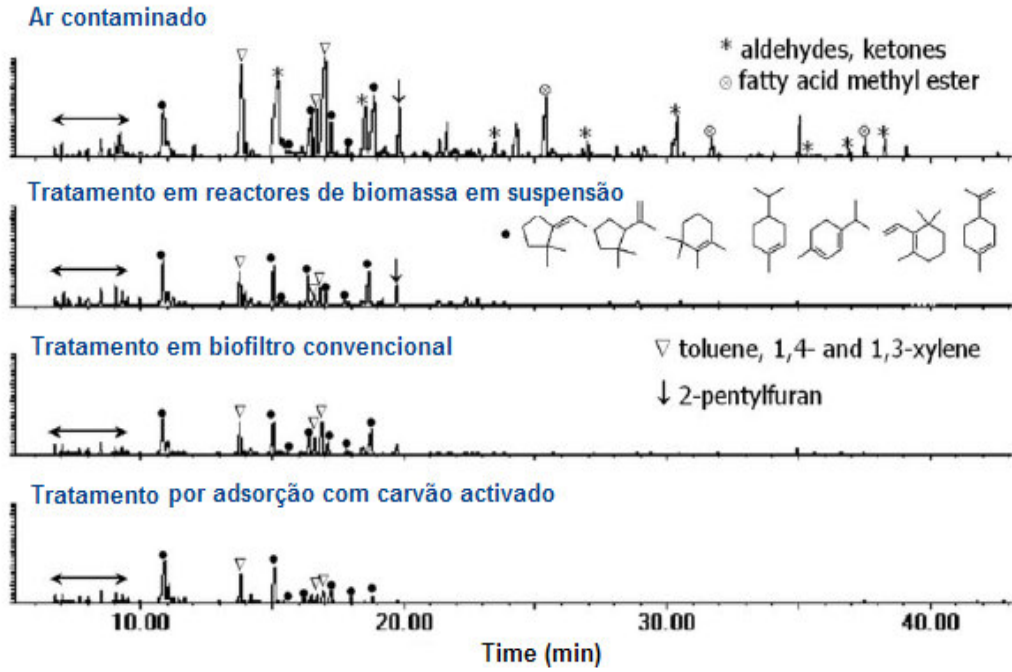
Quadro II – Concentração atmosférica (ppbv), total de emissões naturais estimadas (Tg S ano⁻¹) e tempo de permanência na atmosfera (dias) de alguns COV.

Composto	Concentração atmosférica (ppbv)	Total de emissões naturais estimadas (Tg S ano ⁻¹) ^a	Tempo de permanência na atmosfera (dias)
H ₂ S	0,2 ¹	16,5 – 70,6 ³	1 ⁴
Me ₂ S	0,001 ²	39,6 – 45,4 ³	1 ³
MeSH e Me ₂ S ₂	-	1,3 – 3,4 ³	0,2 (MeSH) ⁴
CS ₂	0,02 ²	3,8 – 4,7 ³	12 -40 ²
COS	0,5 ²	2,7 – 3,5 ³	730 ²

^a Tg = 10¹² g.

Anexo III

Quadro III – Exemplo de um cromatograma (TIC) que identifica diferentes compostos odoríferos após o tratamento biológico em bioreactor de biomassa em suspensão, biofiltro convencional e adsorção em carvão activado.



Anexo IV

Quadro IV – Valores da constante de Henry para alguns compostos químicos.

TABLE 11-2. Henry's Constants and Temperature Dependence for Gases in Water^a

Gas	Formula	Henry's Constant at 20°C (atm) ^b	Temperature Dependence	
			ΔH (kcal/kmole, $\times 10^{-3}$)	K
Oxygen	O ₂	4.3×10^4	1.45	7.11
Nitrogen	N ₂	8.6×10^4	1.12	6.85
Methane	CH ₄	3.8×10^4	1.54	7.22
Ozone	O ₃	5.0×10^3	2.52	8.05
Carbon dioxide	CO ₂	1.51×10^2	2.07	6.73
Hydrogen sulfide	H ₂ S	5.15×10^2	1.85	5.88
Chlorine	Cl ₂	5.85×10^2	1.74	5.75
Chlorine dioxide	ClO ₂	54	2.93	6.76
Sulfur dioxide	SO ₂	38	2.40	5.68
Ammonia	NH ₃	0.76	3.75	6.31

^a From Landolt-Boernstein (1976) and International Critical Tables.

^b 1 atm = 101.3 kPa.