

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

MARJORYE BOLDRINI DA SILVA

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE MEIO SUPORTE NO
DESEMPENHO DE BIOFILTROS APLICADOS À REMOÇÃO
DE H₂S DO AR ATMOSFÉRICO EM SISTEMAS DE ESGOTO
SANITÁRIO**

**VITÓRIA
2008**

MARJORYE BOLDRINI DA SILVA

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE MEIO SUPORTE NO
DESEMPENHO DE BIOFILTROS APLICADOS À REMOÇÃO
DE H₂S DO AR ATMOSFÉRICO EM SISTEMAS DE ESGOTO
SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental, área de concentração em Saneamento Básico. Orientador: Profº Dr. Ricardo Franci Gonçalves.

**VITÓRIA
2008**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S586i Silva, Marjorye Boldrini, 1982-
Influência do tipo de meio suporte no desempenho de biofiltros aplicados à remoção de H₂S do ar atmosférico em sistemas de esgoto sanitário / Marjorye Boldrini da Silva. – 2008.
156 f. : il.

Orientador: Ricardo Franci Gonçalves.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Filtros e filtração. 2. Ácido sulfídrico. 3. Esgotos. I. Gonçalves, Ricardo Franci. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

MARJORYE BOLDRINI DA SILVA

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE MEIO SUPORTE NO DESEMPENHO DE
BIOFILTROS APLICADOS À REMOÇÃO DE H₂S DO AR
ATMOSFÉRICO EM SISTEMAS DE ESGOTO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisição parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 29 de fevereiro de 2008.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Ricardo Franci Gonçalves

Universidade Federal do Espírito Santo

Orientador

Prof^o. Dr. Neyval Costa Reis Júnior

Universidade Federal do Espírito Santo

Examinador Interno

Prof^o. Dr. Marco Antônio Almeida de Souza

Universidade Federal de Brasília

Examinador Externo

Ao meu pai e anjo da guarda,
a minha mãe Ana Leia e minhas irmãs
Marciley e Milena.

Agradecimentos

- ★ À Deus pela oportunidade de viver a viagem que é a vida e pelo conforto nos momentos difíceis.
- ★ Ao meu Anjo da Guarda – meu Pai, por me proteger diariamente.
- ★ À minha mãe-fortaleza, pelo incentivo.
- ★ À minhas irmãs, Marciley e Milena, por toda colaboração, amizade e torcida.
- ★ Ao meu anjo na Terra, Geovani, por cuidar de mim e estar sempre disponível a ajudar.
- ★ Ao professor Ricardo, pela oportunidade, confiança e orientação.
- ★ Aos professores Marco Antônio e Neyval, por enriquecerem ainda mais o meu trabalho.
- ★ A amiga Érika, por me ensinar que sempre há tempo para ajudar um amigo e por toda ajuda ao longo dessa caminhada conjunta.
- ★ À irmãs de ETE e amigas diárias: Fernanda Bastos, Priscilla, Camila, Janine, Laila, Mônica, Renata e Thaís. Nunca esquecerei vocês!
- ★ A Vanessa Cesário, pela ajuda com as análises e pelo companheirismo.
- ★ Aos amigos: Patrícia Lee, Dilkerson, Patrícia Basseto, Larisse, Eduardo, Amaury, Carol, Josi, Natália, Pedro, Fernando, Dani Buzzi, Paulo Caliarí.
- ★ A Daniel Tasaico, por me ajudar a entrar e a sair do mestrado, mas principalmente, por ser meu amigo.
- ★ Ao grupo da Poluição Atmosférica: Leandro, Wesley, Geovane, Jane e Camila.
- ★ Ao Paulo Edgar e Lima, da Companhia Siderúrgica de Tubarão, pela ajuda nas análises.

- ★ Ao Miguel do Laboratório de Solos, por me ensinar as análises e estar disponível a ajudar.
- ★ A Cristina, pelos momentos de desabafo e palavras de otimismo.
- ★ Aos colaboradores: Gabriel, Fabiano e Raffael.
- ★ A todos os amigos do LABSAN e do PPGEA que contribuíram com meu crescimento pessoal e profissional.
- ★ Aos professores Kelly e Sérgio Túlio, por me iniciarem na área de pesquisa.
- ★ Ao Núcleo água pelo suporte dado a esta pesquisa.
- ★ Ao FACITEC pelo apoio financeiro concedido.
- ★ Ao CNPq pela bolsa de estudos.

“Porque melhor é a SABEDORIA do
que as jóias, e de tudo o que se
deseja nada se pode comparar a ela.”

Provérbios 8:11

Sumário

RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
LISTA DE FIGURAS	XIV
LISTA DE QUADROS	XVII
LISTA DE TABELAS	XVIII
LISTA DE SIGLAS	XX
LISTA DE SÍMBOLOS	XXII
1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo Geral	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 Odor	26
3.1.1 Principais Compostos Odorantes	27
3.1.2 Reclamações contra Maus Odores	28
3.2.3 Principais Fontes de Odor	29
3.14 Efeito dos Compostos Odorantes	31
3.2 Compostos Odorantes em Águas Residuárias	32
3.3 Ácido Sulfídrico	35
3.3.1 O Ciclo do Enxofre	37
3.3.2 Redução Dissimilatória do Sulfato	38
3.3.3 Efeitos do Ácido sulfídrico na Saúde	40
3.3.4 Oxidação de Sulfeto de hidrogênio e Enxofre por Microorganismos.	42
3.4 Quantificação das Emissões Odorantes	43
3.4.1 Medidas de Amostragem Direta	43
3.4.2 Estimativa da Taxa de Emissão	46
3.4.3 Modelo GPC	46
3.5 Controle dos Odores	47
3.5.1 Materiais para Cobertura	47
3.6 Processos de Tratamento de Odores	50
3.6.1 Processos Físicos	51
3.6.2 Processos Químicos	52
3.6.3 Processos Biológicos	55
3.6.3.1 <i>Biofiltração</i>	56
3.6.3.2 <i>Biopercolação</i>	58
3.6.3.3 <i>Lavadores Químicos</i>	60
3.7 Biofiltro	62
3.7.1 Materiais Suportes para os Biofiltros	65
3.7.1.1 <i>Solo</i>	65
3.7.1.2 <i>Bagaço de Cana</i>	66
3.7.1.3 <i>Palha de Café</i>	67
3.7.2 Dimensionamento de Biofiltros	68
4. MATERIAL E MÉTODOS	71

4.1	Generalidades	71
4.2	Estação de Tratamento de Esgoto Experimental da UFES	71
4.3	Plano Experimental	72
4.4	Monitoramento da Taxa de Emissão do H ₂ S	73
	4.4.1 Monitoramento Empírico	73
	4.4.2 Avaliação da Taxa de Emissão de H ₂ S na EE Observada e Estimada pelo modelo GPC	76
4.5	Monitoramento dos Biofiltros	77
4.6	Etapa I (sem coluna umidificadora, C _v =1,07gH ₂ S/m ³ .d, T _r =37,68s)	80
	4.6.1 Aparato Experimental	80
	4.6.2 Monitoramento	82
4.7	Etapa II (com coluna umidificadora, C _v =1,2gH ₂ S/m ³ .d, T _r =37,68s)	82
	4.7.1 Aparato Experimental	82
	4.7.2 Monitoramento	84
4.8	Etapa III (com coluna umidificadora, C _v =0,73gH ₂ S/m ³ .d, T _r =25,12s)	85
	4.8.1 Aparato Experimental	85
	4.8.2 Monitoramento	86
4.9	Etapa IV (com coluna umidificadora, C _v =4,04gH ₂ S/m ³ .d, T _r =12,56s)	86
	4.9.1 Aparato Experimental	86
	4.9.2 Monitoramento	87
4.10	Análise dos Resultados	87
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1	Monitoramento da Taxa de Emissão do H ₂ S na EE	90
	5.1.1 Monitoramento Empírico	90
	5.1.2 Avaliação da Taxa de Emissão de H ₂ S na EE Observada e Estimada pelo modelo GPC	92
5.2	Caracterização dos Leitos Filtrantes	94
	5.2.1 Caracterização Física	94
	5.2.2 Caracterização Química	95
5.3	Monitoramento dos Biofiltros – Histórico	97
5.4	Etapa I (sem coluna umidificadora, C _v =1,07gH ₂ S/m ³ .d, T _r =37,68s)	99
	5.4.1 Monitoramento do H ₂ S	105
	5.4.2 Monitoramento da Temperatura Ambiente	106
5.5	Etapa II (com coluna umidificadora, C _v =1,2gH ₂ S/m ³ .d, T _r =37,68s)	106
	5.5.1 Monitoramento do H ₂ S	111
	5.5.2 Análise Cromatográfica	112
	5.5.3 Monitoramento da Temperatura Ambiente	113
5.6	Etapa III (com coluna umidificadora, C _v =0,73gH ₂ S/m ³ .d, T _r =25,12s)	118
	5.6.1 Monitoramento do H ₂ S	118
	5.6.2 Monitoramento da Temperatura Ambiente	118
5.7	Etapa IV (com coluna umidificadora, C _v =4,04gH ₂ S/m ³ .d, T _r =12,56s)	122
	5.7.1 Monitoramento do H ₂ S	123
	5.7.2 Monitoramento da Temperatura Ambiente	120
5.8	Monitoramento das Colunas Umidificadoras	121
5.9	Avaliação do Desempenho dos Biofiltros nas Diferentes Cargas Aplicadas	124
5.10	Comparação com Outros Trabalhos	126
5.11	Alterações nos Materiais Filtrantes	128

6.	CONCLUSÕES	131
7.	RECOMENDAÇÕES	133
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
9.	ANEXOS	143

RESUMO

As emissões de odor afetam a qualidade de vida, promovendo o stress psicológico através de sintomas tais como insônia, perda de apetite e mudança de comportamento. Os odores emitidos em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) são produzidos pela degradação biológica dos constituintes do esgoto doméstico devido à atividade anaeróbia. Dentre os compostos produzidos destaca-se o ácido sulfídrico, que é muito utilizado como indicador. O H_2S é um gás que apresenta uma longa lista de inconvenientes: é tóxico, mal-odorante (odor de ovo podre) e é extremamente corrosivo em atmosfera úmida. Existem muitas opções de tratamento de odores, dentre elas, a biofiltração mostra-se como uma tecnologia barata e simples. De posse de tal constatação, esta pesquisa propõe um estudo sobre a composição de biofiltros tratando a atmosfera de uma estação elevatória e a avaliação da taxa de emissão de H_2S observada e estimada por modelo matemático. A principal meta foi comparar materiais naturais distintos para leito filtrante, e avaliar a eficiência de remoção do H_2S obtida pelos biofiltros. Os materiais utilizados no preenchimento foram: solo, bagaço de cana e palha de café+lodo anaeróbio desaguado. A pesquisa foi dividida em 4 etapas, a I sem coluna umidificadora e a II, III, e IV com coluna umidificadora preenchida com água a um pH 9,0. As condições operacionais avaliadas foram: Etapa I ($C_v=1,07g/m^3.d$ e $T_r=37,7s$); Etapa II ($C_v=1,2g/m^3.d$ e $T_r=37,7s$); Etapa III ($C_v=0,73g/m^3.d$ e $T_r=25,12s$) e Etapa IV ($C_v=4,04g/m^3.d$ e $T_r=12,56s$). O estudo da taxa de emissão observada foi feito com a metodologia de câmara de fluxo e o valor médio encontrado foi $0,6mg/m^2.h$. A modelagem foi feita com o GPC, mas encontrou um erro relativo igual a 1092%. As eficiências de remoção encontradas nas etapas foram, respectivamente, para o biofiltro de solo, cana e café: Etapa I = 91, 73 e 66%; Etapa II = 88, 79 e 90%; Etapa III = 89, 91 e 91% e Etapa IV = 74, 71 e 88%. A caracterização dos materiais mostrou que, em termos de porosidade, presença de nutrientes e teor de umidade, os materiais são próprios para o tipo de uso proposto. A menor eficiência obtida na primeira etapa deve-se a ausência das colunas umidificadoras, ocorrendo o ressecamento dos materiais dentro do biofiltro. Após análise da concentração do H_2S antes e após a passagem do ar dentro dessas colunas, verificou-se que não havia remoção do poluente nesse percurso do fluxo de ar.

ABSTRACT

The odor emissions affect the quality of life, promoting psychological stress through symptoms such as sleeplessness, appetite loss and change of behavior. Odors emitted in Wastewater Treatment Plants (WWTP) are produced by the biological degradation of the constituents of domestic sewer, due to anaerobic activity. Amongst the produced composites are distinguished the sulfidric gas, that is very used as an indicator. The H_2S is a gas that presents a long list of inconveniences: it is toxic, bad-odorant (rotten egg odor) and is extremely corrosive in humid atmosphere. There exists many options of odor treatment; amongst them the bio-filtration reveals as a cheap and simple technology. Due to such fact, this research proposes a study of the composition of bio-filters treating the atmosphere of a pumping station and the evaluation of the emission rate of H_2S observed and estimated by mathematical model. The main goal was to compare different natural materials for the filter bed, and to evaluate the efficiency of removal of the H_2S obtained by the bio-filters. The materials used in the filling were: soil, sugar cane bagasse and coffee straw + dewatered anaerobic sludge. The research was divided in four stages: the first one without humidification column, and the II, III, and IV with humidification column filled with water with pH 9,0. The evaluated operational conditions were: Stage I ($C_v=1,07g/m^3.d$ and $T_r=37,7s$); Stage II ($C_v=1,2g/m^3.d$ and $T_r=37,7s$); Stage III ($C_v=0,73g/m^3.d$ and $T_r=25,12s$) and Stage IV ($C_v=4,04g/m^3.d$ and $T_r=12,56s$). The study of the emission rate observed was made with the flow chamber methodology and the average value found was $0,6mg/m^2.h$, the modeling was made with the GPC and was found a relative error equal to 387%. The removal efficiencies found in the stages were, respectively, for the bio-filter of soil, sugar cane and coffee: Stage I = 91, 73 e 66%; Stage II = 88, 79 e 90%; Stage III =89, 91 e 91% e Stage IV = 74, 71 and 88%. The characterization of the materials showed that, in terms of porosity, presence of nutrients and humidity, the materials are proper for the proposed kind of use. The smaller efficiency obtained in the first stage is caused by the absence of the humidification columns, occurring the drying of the materials inside the bio-filter. After analysis of the concentration of H_2S before and after the passage of air inside these columns, it was verified that there was no removal of the pollutant in this passage of the air flow.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (com redução de sulfato).....	33
Figura 3.2 -	Diagrama de distribuição para o H ₂ S (T=25°C).....	36
Figura 3.3 -	O ciclo do enxofre	38
Figura 3.4 -	Espectro de toxicidade do gás sulfídrico	41
Figura 3.5 -	Mecanismos biológicos para eliminar H ₂ S e NH ₃	57
Figura 3.6 -	Esquema de um “Trickling biofilter”	59
Figura 3.7 -	Esquema de um “Bioscrubbers”	60
Figura 3.8 -	Esquema de um biofiltro fechado	63
Figura 3.9 -	Esquema de um biofiltro aberto preenchido com solo	63
Figura 3.10 -	Esquema de umidificação utilizado por Wani (1998)	64
Figura 3.11 -	Esquema de umidificação utilizado por McNevin (2000)	64
Figura 3.12 -	Esquema de umidificação utilizado por Morgan-Sagastume (2005)	64
Figura 3.13 -	Esquema de umidificação utilizado por Mohseni (2000)	64
Figura 3.14 -	Esquema de umidificação utilizado por Otten (2004)	64
Figura 3.15 -	Esquema de umidificação utilizado por Delhoménie (2002)	64
Figura 3.16 -	Princípio de dimensionamento de unidades de filtração	69
Figura 4.1 -	Estação de Tratamento de Esgoto da UFES	71
Figura 4.2 -	Esquema básico da metodologia da Câmara de fluxo	74
Figura 4.3 -	Câmara de fluxo construída sobre a elevatória	75
Figura 4.4 -	Saída da câmara	76
Figura 4.5 -	Medidor portátil de H ₂ S	76
Figura 4.6 -	Esquema do biofiltro	78
Figura 4.7 -	Materiais orgânicos utilizados como leitos filtrantes	79
Figura 4.8 -	Esquema do sistema desodorizador – etapa I	81
Figura 4.9 -	Fotografia do compressor conectado a câmara	81
Figura 4.10 -	Fotografia dos biofiltros	81
Figura 4.11 -	Esquema do sistema desodorizador – etapa II	83
Figura 4.12 -	O sistema desodorizador coluna umidificadora + biofiltro – três unidades	83
Figura 4.13 -	O sistema desodorizador coluna umidificadora + biofiltro – detalhe	83

Figura 4.14 -	Fotografia do sistema desodorizador coluna umidificadora + biofiltro	84
Figura 4.15 -	Gráfico de “box-plot”	88
Figura 5.1 -	Série histórica de temperatura dentro da câmara	90
Figura 5.2 -	Medidas da taxa de emissão de H ₂ S	91
Figura 5.3 -	Taxa de emissão de H ₂ S observada e estimada pelo GPC	92
Figura 5.4 -	Medições feitas no biofiltro de solo em todas as etapas	98
Figura 5.5 -	Medições feitas no biofiltro de bagaço de cana em todas as etapas	98
Figura 5.6 -	Medições feitas no biofiltro de palha de café + lodo em todas as etapas	98
Figura 5.7 -	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de solo – etapa I	100
Figura 5.8 -	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de cana – etapa I	100
Figura 5.9 -	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de café – etapa I	100
Figura 5.10 -	Eficiência de remoção no biofiltro de solo - etapa I	102
Figura 5.11 -	Eficiência de remoção no biofiltro de cana – etapa I	102
Figura 5.12 -	Eficiência de remoção no biofiltro de café – etapa I	103
Figura 5.13 -	Eficiência de remoção nos três biofiltros – etapa I	103
Figura 5.14	Dispersão dos dados de concentração do H ₂ S na entrada e saídas – etapa I	104
Figura 5.15 -	Acompanhamento da temperatura ambiente - etapa I	105
Figura 5.16 -	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de solo – etapa II	106
Figura 5.17 -	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de cana – etapa II	106
Figura 5.18 -	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de café – etapa II	106
Figura 5.19 -	Eficiência de remoção no biofiltro de solo - etapa II	108
Figura 5.20 -	Eficiência de remoção no biofiltro de cana – etapa II	108
Figura 5.21 -	Eficiência de remoção no biofiltro de café – etapa II	109
Figura 5.22 -	Eficiência de remoção nos três biofiltros – etapa II	109
Figura 5.23 -	Dispersão dos dados de concentração do H ₂ S na entrada e saídas - etapa II	110
Figura 5.24 -	Acompanhamento da temperatura no ambiente – etapa II	113
Figura 5.25 -	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de solo – etapa III	114
Figura 5.26	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de cana – etapa III	114
Figura 5.27	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de café – etapa III	114
Figura 5.28	Eficiência de remoção no biofiltro de solo – etapa III	115
Figura 5.29	Eficiência de remoção no biofiltro de cana – etapa III	116
Figura 5.30	Eficiência de remoção no biofiltro de café – etapa III	116

Figura 5.31	Eficiência de remoção nos três biofiltros – etapa III	116
Figura 5.32	Dispersão dos dados de concentração do H ₂ S na entrada e saídas - etapa III	117
Figura 5.33	Acompanhamento da temperatura ambiente – etapa III	118
Figura 5.34	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de solo – etapa IV	119
Figura 5.35	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de cana – etapa IV	119
Figura 5.36	Monitoramento de H ₂ S no biofiltro de café – etapa IV	119
Figura 5.37	Dispersão dos dados de concentração do H ₂ S na entrada e saídas – etapa IV	120
Figura 5.38	Eficiência de remoção no biofiltro de solo - etapa IV	121
Figura 5.39	Eficiência de remoção no biofiltro de cana – etapa IV	121
Figura 5.40	Eficiência de remoção no biofiltro de café – etapa IV	121
Figura 5.41	Eficiência de remoção nos três biofiltros – etapa IV	122
Figura 5.42	Acompanhamento da temperatura ambiente – etapa IV	122
Figura 5.43	Concentração de H ₂ S na entrada e nas saídas das colunas umidificadoras - etapa II	123
Figura 5.44	Eficiência de remoção com todas as etapas – filtro de solo	125
Figura 5.45	Relação da carga aplicada e da concentração de H ₂ S na saída – filtro de solo	125
Figura 5.46	Eficiência de remoção com todas as etapas – filtro de cana ...	125
Figura 5.47	Relação da carga aplicada e da concentração de H ₂ S na saída – filtro de cana	125
Figura 5.48	Eficiência de remoção com todas as etapas – filtro de café	125
Figura 5.49	Relação da carga aplicada e da concentração de H ₂ S na saída – filtro de café	125

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 - Exemplos de compostos odorantes e seu odor percebido.....	27
Quadro 3.2 - Reações de oxidação do ácido sulfídrico.....	42
Quadro 3.3 - Comparação de custo de vários materiais	49
Quadro 3.4 - Principais processos e tipos de plantas para desodorização de ar.....	51
Quadro 3.5 - Velocidade de biodegradação segundo função química do composto.....	56
Quadro 3.6 - Vantagens e desvantagens de bioreatores para o tratamento de odor.....	61
Quadro 3.7 - Parâmetros de dimensionamento e avaliação do meio de enchimento dos biofiltros.....	68
Quadro 4.1 - Parâmetros analisados no esgoto e suas respectivas metodologias	76
Quadro 4.2 - Metodologias utilizadas na caracterização dos leitos filtrantes .	79
Quadro 4.3 - Estatísticas básicas de uma amostra	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Concentrações de H ₂ S e NH ₃ nas estações de tratamento de esgoto sanitário	30
Tabela 3.2 -	Composição característica do biogás	30
Tabela 3.3 -	Valores limite de exposição dos trabalhadores ao NH ₃ , H ₂ S e CH ₃ SH	32
Tabela 3.4 -	Principais compostos odorantes e suas características, encontrados em estações de tratamento de águas residuárias	34
Tabela 3.5 -	Estado de oxidação do enxofre em vários compostos	37
Tabela 3.6 -	Faixa de vazão e concentração para várias tecnologias	62
Tabela 3.7 -	Parâmetros de dimensionamento de biofiltros – faixa de recomendação	69
Tabela 4.1 -	Características médias do esgoto afluente à ETE-UFES	72
Tabela 4.2 -	Resumo do plano experimental	73
Tabela 4.3 -	Parâmetros de funcionamento dos biofiltros – etapa I	82
Tabela 4.4 -	Quantidade de material utilizada na montagem dos biofiltros – etapa I	82
Tabela 4.5 -	Quantidade de material utilizado na montagem dos biofiltros – etapa II	85
Tabela 4.6 -	Parâmetros de funcionamento dos biofiltros – etapa III	86
Tabela 4.7 -	Parâmetros de funcionamento dos biofiltros – etapa IV	87
Tabela 5.1 -	Resumo das temperaturas dentro da câmara	90
Tabela 5.2 -	Estatística descritiva dos dados do monitoramento da taxa de emissão de H ₂ S	91
Tabela 5.3 -	Relação da taxa de emissão do H ₂ S com outros autores	91
Tabela 5.4 -	Estatística do estudo de comparação da emissão observada e estimada	92
Tabela 5.5 -	Erro percentual em estudo de Soszynski (1997)	93
Tabela 5.6 -	Caracterização física dos materiais filtrantes	94
Tabela 5.7 -	Características físicas recomendadas ou encontradas por outros pesquisadores	94
Tabela 5.8 -	Tempo de detenção real dos biofiltros (T _{real})	95
Tabela 5.9 -	Resumo granulométrico dos materiais filtrantes (%)	95
Tabela 5.10 -	Caracterização química dos materiais filtrantes	96
Tabela 5.11 -	Características químicas recomendadas ou encontradas por outros pesquisadores	96
Tabela 5.12 -	Teor de macro e micronutrientes nos materiais no solo	97
Tabela 5.13 -	Teor de macro e micronutrientes nos materiais na cana e no café + lodo	97

Tabela 5.14 -	Estatística descritiva da etapa I – resultados em ppb de H ₂ S .	101
Tabela 5.15 -	Análise de variância – etapa I	104
Tabela 5.16 -	Resumo dos resultados de registro da temperatura ambiente – etapa I	105
Tabela 5.17	Faixa de temperatura recomendada para meio suporte	105
Tabela 5.18	Estatística descritiva da etapa II – resultados em ppb de H ₂ S	107
Tabela 5.19	Análise de variância – etapa II	110
Tabela 5.20	Resumo dos resultados da análise cromatográfica – etapa II	111
Tabela 5.21	Resumo dos resultados de registro da temperatura ambiente – etapa II	113
Tabela 5.22	Estatística descritiva da etapa III – resultados em ppb de H ₂ S	115
Tabela 5.23	Resumo dos resultados de registro da temperatura ambiente – etapa III	118
Tabela 5.24	Estatística descritiva da etapa IV– resultados em ppb de H ₂ S	120
Tabela 5.25	Resumo dos resultados de registro da temperatura ambiente – etapa IV	123
Tabela 5.26	Análise de sulfeto na água das colunas	124
Tabela 5.27	Desempenho desta pesquisa e de outros trabalhos	127
Tabela 5.28	Alterações dos materiais entre as etapas da pesquisa	128
Tabela 5.29	Teor de C e N encontrados por Matos (1998)	129

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
AP-42	Modelo de emissão da U.S EPA
APHA	American Public Health Association
ATDSR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BASTE	Modelo de emissão para ETE
BF	Biofiltro
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CG	Cromatografia gasosa
CH ₄	Metano
Cl ⁻	Cloreto
Cl ₂	Gás cloro
CO ₂	Gás carbônico / dióxido de carbono
Corsan	Companhia Riograndense de Saneamento
EE	Estação Elevatória
EPA	Environmental Protect Agency
ETE	Estação(ões) de Tratamento de Esgoto
ETE-UFES	Estação de Tratamento de Esgotos da Universidade Federal do Espírito Santo
FACITEC	Fundo de Apoio a Ciência e Tecnologia do Município de Vitória
FBAS	Biofiltro Aerado Submerso
Fe	Ferro
FeS	Sulfeto ferroso
FeS ₂	Sulfeto ferroso
FRP	Fibra reforçada de plástico
GPC	Modelo de Emissão baseado no modelo de Gostelow, Parsons e Cobb (2001)
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio / água oxigenada
H ₂ S	Ácido sulfídrico
HCl	Ácido Clorídrico
HgCl ₂	Cloreto de mercúrio
HOCl	Hipoclororito
HS ⁻	Íon sulfidril
HS ⁻	Íon sulfidril
KMnO ₄	Permanganato de potássio
LABSAN	Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo
MnO ₂	Dióxido de manganês
MS	Espectrômetro de massa
NAC	Nível admissível de concentração
NADH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
NBR	Norma Brasileira Registrada
NH ₃	Gás amônia
NH ₄ ⁺	Íon amônio
NO ₂	Íon nitrito

NO_3^-	Íon nitrato
NP	Norma Portuguesa
O_2	Gás oxigênio
O_3	Ozônio
OD	Oxigênio Dissolvido
OH^-	Hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
PM	Peso molecular
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
RAC	Reator Anaeróbico Compartimentado
RDS	Redução dissimilatória de sulfato
S	Enxofre
$\text{S}_2\text{O}_3^{2=}$	Íon tiosulfato
SO_2	Dióxido de enxofre
$\text{SO}_3^{2=}$	Íon sulfito
SO_4^-	Íon sulfato
TOXCHEM+	Modelo de emissão para sistemas de coleta e tratamento de esgotos
UASB	Reator Anaeróbico de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente – upflow anaerobic sludge blanket
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
VCP	Valor de concentração perigosa
VIC	Compostos inorgânicos voláteis
VLE-CP	Valor limite de exposição por curto período
VOC	Compostos orgânicos voláteis
WATER 8	Modelo de emissão da U.S. EPA

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
μg	micrograma
C_0	concentração do contaminante no afluente (mg L^{-1})
C_v	carga volumétrica ($\text{g/m}^3 \cdot \text{d}$)
$D_{L,i}$	difusividade molecular da espécie i na água ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{L,O_2}	difusividade molecular do oxigênio na água ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
g	gramas
H	constante da lei de Henry
H_c	constante da lei de Henry (adimensional)
K	constante da lei de Henry (atm)
K_a	constante de acidez
k_G	coeficiente de transferência de massa da fase gasosa (m s^{-1})
k_L	coeficiente de transferência de massa da fase líquida (m s^{-1})
K_{ps}	produto de solubilidade
L	litros
m^2	metros quadrados
m^3	metros cúbicos
mg	miligramas
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
p	pressão parcial do gás (atm)
ppb	partes por bilhão
ppm	partes por milhão
Q	vazão volumétrica de esgoto ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
r	razão entre déficit (adimensional)
r_{O_2}	razão entre déficit de oxigênio (adimensional)
R_v	taxa de remoção do contaminante por volatilização (g s^{-1})
s	segundos
T	temperatura
T_r	tempo de retenção (s)
x	fração molar do gás
Z	altura (m)
	razão entre coeficientes de transferência de massa global para duas espécies químicas (adimensional)
ψ	

1. Introdução

A emissão de odor é a principal preocupação em relação a instalação de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) em regiões urbanas (SULIVAN, 1969). O número de reclamações de emissões de odor é crescente e devido a várias razões, tais como: crescimento das cidades ao redor das ETE; aumento da consciência ambiental do público, legislação ambiental exigindo melhoramento dos sistemas de tratamento de esgoto (instalados em novos projetos); racionalização do uso da água, etc.

Nos EUA, Europa e Japão, a resistência à instalação de novas ETE é acentuada pelo efeito NIMBY (“not in my back yard” - não em meu quintal), que se refere a não concordância da instalação de indústrias em área residencial. A comunidade parece menos inclinada com o passar do tempo a suportar a convivência com odores adversos, e não admite ter próximo à sua residência uma ETE.

As emissões de odor afetam a qualidade de vida, promovendo o stress psicológico após o aparecimento de sintomas como insônia, perda de apetite e mudança de comportamento (WILSON *et al*, 1980). Além disso, causam prejuízos nas estruturas próximas, como a corrosão de materiais metálicos e entupimento de redes, também podem potencializar a ocorrência de chuva ácida devido a presença de gases ácidos.

Para conter os gases odorantes que são emitidos por diversas etapas de um processo - de produção ou de tratamento - é comum utilizar coberturas de tal forma que os odores que são liberados podem ser eficientemente capturados e bombeados para um adequado sistema de tratamento, antes da liberação para o ambiente.

Existem três diferentes processos unitários, os físicos, os químicos e os biológicos que podem ser usados para desodorização de ar contaminado, resultando em diferentes tecnologias. Os processos físicos se baseiam na transferência do poluente de um estado físico para outro, já os processos químicos fundamentam-se

em reações de oxidação ou formação de precipitados. Os processos biológicos de tratamento de gases consistem na transferência dos compostos voláteis para uma fase líquida e, em seguida, na degradação, por meio de microrganismos.

Dentre os processos biológicos de desodorização, as tecnologias mais utilizadas são os biolavadores, os biopercoladores e os biofiltros. Os primeiros são constituídos de dois elementos: um contactador gás/líquido e um reator biológico/decantador, não dispendo de um meio suporte para a fixação dos microrganismos. Os biopercoladores se caracterizam pela presença de meio suporte contendo microrganismos e pela circulação contínua de uma fase líquida, a favor ou contra corrente ao ar. Os biofiltros são mais simples, contendo apenas material suporte (sintético ou natural) enriquecido com microrganismos.

Os biofiltros são fáceis de projetar e construir e são, também, relativamente baratos. O meio suporte deve ter como requisito básico suficiente porosidade e uniformidade de tamanho das partículas, grande área superficial e habilidade para suportar a microflora. O solo tem sido muito utilizado em biofiltros em todo o mundo e o emprego de material proveniente de compostagem tem crescido consideravelmente nos últimos anos.

O desempenho de um biofiltro depende, dentre alguns fatores, das características do seu meio suporte. Daí nasce a importância de se estudar materiais que possam preencher os requisitos necessários a proporcionar uma boa eficiência de remoção do poluente. Uma tecnologia será mais aplicada se ela oferecer alternativas que permitam adequá-la melhor a cada realidade.

Diante desse contexto, este trabalho buscou estudar materiais alternativos para composição do leito de biofiltro na desodorização de atmosfera contendo ácido sulfídrico. Considerando características como disponibilidade no mercado, abundância, custo e a presença de nutrientes, avaliou-se a remoção de ácido sulfídrico por meio de filtros preenchidos com solo, bagaço de cana e palha de café enriquecida com lodo de esgoto.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Estudar a influência do tipo de meio suporte e das condições operacionais no desempenho de biofiltros aplicados na remoção de gás sulfídrico da atmosfera em sistemas de esgotos sanitários.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar teoricamente e empiricamente a intensidade de emissão de gás sulfídrico (H_2S) na Estação Elevatória da ETE-UFES.
 - Estudar comparativamente o desempenho de três biofiltros dotados de diferentes meios suporte na remoção de H_2S presente no ar da Estação Elevatória-UFES.
 - Estudar as alterações das características dos materiais ao longo de sua utilização como meio suporte.
 - Definir parâmetros de dimensionamento de biofiltros desodorizadores com meio suporte alternativo.
-

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Odor

Odor é resultante da recepção de estímulos pelo sistema olfativo. Substâncias que disparam o sentido de olfato são conhecidas como odorantes. O epitélio olfativo, localizado no nariz, é capaz de detectar e discriminar odores diferentes, entre milhares deles. Pode também perceber algumas substâncias em concentrações tão baixas que, sequer, são detectadas por muitos instrumentos disponíveis atualmente (ASCE e WEF, 1995).

Os diferentes odores são provenientes de misturas complexas de moléculas orgânicas ou minerais voláteis com propriedades físico-químicas diferentes (BELLI FILHO^a, 2000).

O odor é usualmente caracterizado com base em detecção, intensidade, qualidade e aceitabilidade (EPA, 2001):

- Detecção: refere-se à mínima concentração necessária para estimular alguma percentagem específica na população testada. Em geral, a percentagem considerada é de 50% das pessoas.
 - Intensidade: refere-se à força ou magnitude da sensação de odor. A intensidade aumenta em função da concentração da substância odorante.
 - Qualidade: é expressa em palavras, que descrevem o cheiro da substância.
 - Aceitabilidade: é uma categoria relativa como gostar e não gostar, ser agradável ou desagradável. Essa dimensão pode ter uma grande amplitude de variação, desde muito agradável até insuportável.
-

3.1.1 Principais compostos odorantes

Muitas das substâncias geradoras de odor apresentam-se no estado gasoso, sob condições atmosféricas normais, ou têm uma volatilidade significativa. Os pesos moleculares destas substâncias geralmente estão na faixa de 30 até 150 g/mol. Usualmente, quanto mais baixo é o peso molecular de um composto mais alta é a sua pressão de vapor, resultando em maior potencial de emissão para a atmosfera. Substâncias de alto peso molecular são normalmente menos voláteis e, portanto, apresentam um menor impacto ao odor (SILVA, 2003). O Quadro 3.1 ilustra alguns compostos odorantes mais conhecidos.

Composto	Fórmula	Odor Percebido
Acetaldeído	CH ₃ CHO	Acre
Amônia	NH ₃	Acre
Ácido butírico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Rançoso
Dietil sulfeto	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ S	Alho
Dimetil amina	CH ₃ CH ₃ NH	Peixe
Dimetil sulfeto	CH ₃ CH ₃ S	Repolho em decomposição
Etil mercaptana	C ₂ H ₅ SH	Repolho em decomposição
Formaldeído	HCHO	Acre
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	Ovo podre
Metil mercaptana	CH ₃ SH	Repolho em decomposição
Propil mercaptana	C ₃ H ₇ SH	Desagradável
Dióxido de enxofre	SO ₂	Acre
Trimetil amina	CH ₃ CH ₃ CH ₃ N	Peixe

Quadro 3.1- Exemplos de compostos odorantes e seu odor percebido

Fonte: Cheremisinoff, P. N. 1992.

Os gases odorantes tendem a seguir a Lei de Henry, segundo a qual o estado da pressão parcial do gás, logo acima da superfície do líquido, é diretamente proporcional à concentração molecular do gás dissolvido no líquido (Equação 3.1).

$$K = \frac{p}{x}$$

Equação. 3.1

Onde,

K= Constante da Lei de Henry (atm)

p= pressão parcial do gás acima da solução (atm)

x= fração molar do gás dissolvido na fase líquida.

Isso significa dizer que, o percentual volatilizado do gás é diretamente proporcional ao aumento da concentração do gás no líquido e da temperatura em que se encontra.

3.1.2 Reclamações contra maus odores

Do ponto de vista de qualidade da atmosfera, os maus odores são, certamente, junto com as poeiras, os incômodos mais fortemente e imediatamente percebidos pelo público (BELLI FILHO, 1998).

Desde muitas décadas, os maus odores têm sido um fator inconveniente às populações rurais e urbanas, devido a diversas fontes de emissões provenientes das atividades humanas, sejam agrícolas, industriais e/ou domésticas (BELLI FILHO^b, 2000). O rápido avanço tecnológico e industrial resultou no aumento das emissões odorantes devido, principalmente a diferentes processos químicos ou biológicos, tais como as decomposições térmicas, aeróbias e anaeróbias (CARVALHO, 2001).

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), mesmo bem projetadas, podem gerar odores, como subprodutos no processo de tratamento. Com o rápido desenvolvimento urbano, as ETE, que antes eram bem isoladas, atualmente vêm-se cercadas pelo desenvolvimento residencial (CARVALHO, 2001). Com isso, surgiu nos países desenvolvidos o efeito “Nimby” – “not in my backyard”, que quer dizer: “Não no meu quintal”. Ele refere-se a um movimento da sociedade contra a instalação de ETE em área residencial, e está cada vez mais presente na sociedade brasileira devendo influenciar sobremaneira as ações nos próximos anos.

Uma inédita demanda do Ministério Público do Rio Grande do Sul contra a Companhia Riograndense de Saneamento (Corsan) ameaça-a de ter que pagar uma indenização de mais de R\$ 375 milhões a moradores de um bairro da cidade de Rio Grande por causa do odor exalado pela estação de tratamento de esgoto. Reclamações deste tipo têm acontecido em várias partes do país, levando os especialistas em Engenharia Sanitária a dedicar especial atenção a este assunto (ÁGUA ONLINE, 2006).

A comunidade que exige esgotamento sanitário, não poluição dos corpos d'água, eficiência na prestação do serviço, proibidade no gerenciamento dos recursos hídricos e emprego, é a mesma que não admite ter próximo à sua residência uma ETE. Mesmo que todos os estudos técnicos, econômicos e financeiros indiquem aquele local como o mais adequado para sua localização (LUDUVICE *et al.*, 1997).

3.1.3 Principais fontes de odor

As fontes de compostos causadores de odor podem ser de origem natural ou antrópica. Normalmente as fontes naturais incluem vulcões, ambientes aquáticos e mudanças no ciclo biogeoquímico do enxofre sobre a Terra. Como principais fontes antrópicas, têm-se as indústrias e estações de tratamento de efluentes. Em ambientes naturais, os responsáveis pelos compostos causadores de odor são, na maior parte das vezes, microorganismos aquáticos, como bactérias, fungos, actinomicetos, cianobactérias e algas eucarióticas (CANELA, 1999).

Os processos biológicos de tratamento de efluentes constituem uma fonte de emissão de gases mal odorantes. Os odores produzidos em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) têm origem na degradação anaeróbia da matéria orgânica, presente nas águas residuárias urbanas e/ou em descargas de efluentes industriais que contenham compostos odoríficos. A produção dos compostos odorantes que ocorre numa ETE tem origem, fundamentalmente, em compostos sulfurados ou azotados, incluindo o ácido sulfídrico, que se forma em consequência da redução do sulfato, que é a principal forma sob a qual o enxofre se apresenta nas águas residuárias e, também, da decomposição anaeróbia da matéria orgânica que potencializa a liberação de mercaptanas e de amoníaco (ANTUNES e MANO, 2004).

A formação de compostos odoríficos pode ocorrer durante o transporte dos afluentes ou mesmo na ETE, sendo potencializada pelo aumento da temperatura, presença de cargas orgânicas elevadas e de compostos químicos reduzidos, que conduzem à diminuição do oxigênio dissolvido e contribuem para a criação de condições de anaerobiose (ANTUNES e MANO, 2004). Tipicamente, o problema de odor é pior em

períodos quentes e secos onde o fluxo de ar é baixo e os tempos de detenção são maiores.

A Tabela 3.1 apresenta as concentrações médias de ácido sulfídrico e amônia encontradas em diferentes pontos de uma ETE.

Tabela 3.1- Concentrações de H₂S e NH₃ nas estações de tratamento de esgoto sanitário.

Pontos na ETE	Concentrações médias (mg/m³)	
	H ₂ S	NH ₃
Estação elevatória	4,80	0,25
Unidades de pré-tratamento	3,50	0,50
Decantador	0,50	0,07
Sistema de lodos ativados	0,40	0,07
Espressor de lodo	9,80	0,80
Sistema de desidratação de lodo	6,50	0,85
Sistema de disposição final de lodo	0,40	7,00

Fonte: Bonnin *et al.*, 1993 *apud* Belli Filho *et al.*, 2001.

Caixas de areia e desarenadores também são passíveis de liberação de mau cheiro, devido à presença de matéria orgânica adsorvida nas paredes da areia a ser removida (LUDUVICE, 1997).

Dentre as etapas de tratamento do esgoto sanitário, o processo anaeróbio é um dos principais responsáveis pela liberação de substâncias odorantes, devido principalmente à grande concentração de material putrecível e sólidos grosseiros. O gás produzido durante a digestão anaeróbia, também conhecido como biogás, é formado basicamente de metano, CO₂ e pequenas concentrações de nitrogênio, oxigênio e H₂S, além de traços de hidrocarbonetos voláteis (Tabela 3.2) (VERONEZ, 2001).

Tabela 3.2- Composição característica do biogás.

Constituinte	Concentração típica (%)	
	ASCE e WEF (1995)	Chernicharo (1997)
Metano	55-75%	62 a 80%
Gás carbônico	25-45%	30 a 38%
Nitrogênio	2-6%	0,05 a 1%
Oxigênio	-----	0,022%
Hidrogênio	0,1-2%	< 0,01%
Sulfeto hidrogênio	0,01-1%	-----
Vapor d'água	-----	saturação

Uma vez produzidos, os compostos odorantes têm tendência a serem liberados para a atmosfera. Esta liberação de gases a partir de um líquido depende basicamente de cinco fatores, segundo Silva (2003):

- a concentração dos compostos odorantes no líquido;
- a área superficial do líquido exposta à atmosfera;
- o grau de turbulência do fluxo líquido;
- o pH do líquido;
- a temperatura;
- condições do escoamento sobre a superfície do reator.

As Estações de Tratamento de Esgoto são unidades passíveis de gerar odores desagradáveis a qualquer momento. Entretanto, a adoção de certos procedimentos operacionais ajuda a minimizar esse risco (LUDUVICE, 1997).

3.1.4 Efeito dos compostos odorantes

Emissões de odores afetam a qualidade de vida, provocando estresse psicológico e sintomas, tais como insônia e perda de apetite. Tudo isso resulta em uma imagem negativa para as empresas de saneamento e diversas reclamações.

Quando uma pessoa é exposta por muito tempo a uma determinada substância odorante ela pode desenvolver **adaptação ou fadiga olfativa**, que ocorre quando pessoas com uma percepção normal de cheiro experimentam um decréscimo na percepção da intensidade de um odor se o estímulo for recebido continuamente (ASCE e WEF, 1995).

Contudo os principais problemas associados à presença de odores dizem respeito aos efeitos na saúde dos trabalhadores das ETE ou das pessoas que ocasionalmente a elas se deslocam. Os efeitos na saúde das populações vizinhas e nos ecossistemas poderão ter igualmente algum significado, dependendo das condições locais, topográficas e climáticas. As conseqüências para a saúde dos trabalhadores dependem das concentrações do gás e do tempo a que se está exposto a essas concentrações. A Tabela 3.3 mostra as concentrações limite, às quais podem estar expostos trabalhadores de ETE, segundo a NP1796 e ATDSR.

Tabela 3.3- Valores limite de exposição dos trabalhadores ao NH₃, H₂S e CH₃SH.

Composto odorífero	NAC		VLE-CP		VCP
	(mg/m ³)	(ppm _v)	(mg/m ³)	(ppm _v)	(ppm _v)
Amoníaco	18	25	24	35	300
Sulfeto de hidrogênio	14	10	21	15	50
Mercaptano de metila	1	0,5	20	10	150

Legenda: NAC: nível admissível de concentração (NP1796); VLE – CP: valor limite de exposição por curto período (ATDSR); VCP: valor de concentração perigosa (ATDSR); NP: norma portuguesa; ATDSR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Fonte: Antunes, 2004.

A Organização Mundial de Saúde estipulou concentrações toleráveis de sulfeto de hidrogênio no ar, sendo de 100 µg/m³ a 20 µg/m³, respectivamente, para curto tempo (1 a 14 dias) e médio tempo (acima de 90 dias) de exposição (WHO, 2003).

3.2 Compostos odorantes em águas residuárias

As substâncias odorantes provenientes das águas residuárias resultam da decomposição anaeróbia da matéria orgânica contendo enxofre e nitrogênio. Os microorganismos responsáveis por esse processo podem ser divididos em três grupos com comportamento fisiológicos distintos (CHERNICHARO, 1997):

- Bactérias fermentativas: transformam, por hidrólise, os polímeros em monômeros, e depois a acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, ácidos orgânicos e aminoácidos;
- Bactérias acetogênicas: degradam os produtos gerados pelas fermentativas a hidrogênio;
- Bactérias metanogênicas: degradam o acetato a metano e gás carbônico.

Com a presença do íon sulfato o processo de digestão anaeróbia ocorre como esquematizado na Figura 3.1, onde as bactérias sulforedutoras passa a competir com as bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas. A partir dessa competição forma-se o ácido sulfídrico – principal composto odorante presente em águas residuárias.

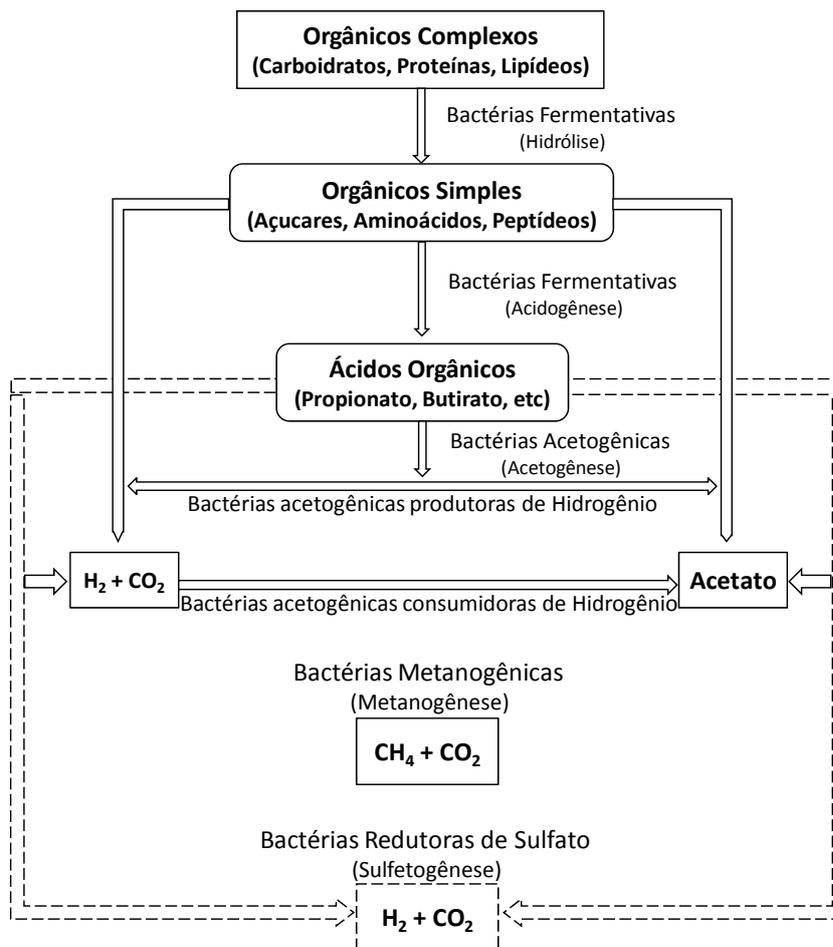


Figura 3.1: Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (com redução de sulfato)

Fonte: Chernicharo, 1997.

Substâncias odorantes que são emitidas da coleta de esgoto doméstico e durante o seu processo de tratamento incluem gases inorgânicos, gases orgânicos e vapor (Tabela 3.4). Dentre os gases inorgânicos, destacam-se o ácido sulfídrico e a amônia.

Tabela 3.4- Principais compostos odorantes e suas características, encontrados em estações de tratamento de águas residuárias.

Nome	Fórmula	PM*	Características dos odores	Limite olfativo mg/m ³
Acetaldeído	CH ₃ CHO	44	Maçã	0,04 a 1,8
Ácido acético	CH ₃ COOH	60	Vinagre	0,0025 a 6,5
Ácido butírico	C ₃ H ₇ COOH	88	Manteiga	0,0004 a 3
Ácido valérico	C ₄ H ₉ COOH	102	Suor	0,0008 a 1,3
Amônia	NH ₃	17	Picante e irritante	0,5 a 37
Butanol	C ₃ H ₇ CH ₂ OH	74	-----	0,006 a 0,13
Dietil Sulfeto	(C ₂ H ₅) ₂ S	90,2	Etéreo	0,0045 a 0,31
Dimetil dissulfeto	(CH ₃) ₂ S ₂	94,2	Pútrico	0,003 a 0,0014
Dimetil sulfeto	(CH ₃) ₂ S	62,13	Legumes deteriorados	0,0025 a 0,65
Escatol	C ₉ H ₈ NH	131,5	Fecal, nauseante	0,008 a 0,10
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46	-----	0,2
Etil amina	C ₂ H ₅ NH ₂	45	Picante amoniacal	0,05 a 0,83
Etil mercaptana	C ² H ⁵ SH	62	Repolho deteriorado	0,0001 a 0,03
Fenol	C ₆ H ₅ OH	94	-----	0,0002 a 0,004
Indol	C ₈ H ₆ NH	117	Peixe deteriorado	0,0006
Metil amina	CH ₃ NH ₂	31,05	Peixe em decomposição	0,0021
Metil mercaptana	CH ₃ SH	48	Repolho, alho	0,0005 a 0,08
Ácido sulfídrico	H ₂ S	34	Ovo podre	0,0001 a 0,03

* Peso molecular (g/mol).

Fonte: Belli Filho *et al.*, 2001.

Pode-se observar que os compostos que apresentam os menores faixas de percepção pelo nariz humano são os compostos com enxofre, principais responsáveis pelos maus odores.

O esgoto doméstico contém enxofre orgânico derivado principalmente de material protéico e resultante de sulfonatos de detergentes domésticos. Já o enxofre inorgânico está presente na forma de sulfato.

3.3 Ácido Sulfídrico

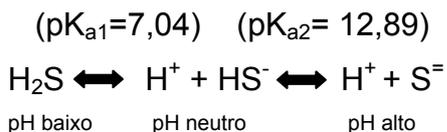
O ácido sulfídrico, também comumente chamado de gás sulfídrico, é caracterizado como um gás incolor e solúvel em vários líquidos incluindo água, álcool, éter, glicerol e gasolina. De fórmula molecular H_2S e peso molecular igual a 34g, pode ser formado sob condições de deficiência de oxigênio, na presença de material orgânico e de sulfato. A maioria do gás sulfídrico presente na atmosfera tem origem natural, ocorre em torno de nascentes e lagos e é um contaminante aéreo de regiões geotermicamente ativas.

O sulfeto de hidrogênio é formado, por exemplo: durante o preparo da comida, em processo de extração de enxofre, na produção de polpa de madeira utilizando o método de sulfato, em estações de tratamento de esgoto, no refinamento de óleos, dentre outros. Apenas 10% do total global emitido do gás sulfídrico têm origem antropogênica (WHO, 2000).

É um gás que apresenta uma longa lista de inconvenientes: é tóxico, porque se combina com o ferro do citocromo e outros compostos essenciais que contêm ferro na célula; é mau odorante (odor de ovo podre); é encontrado nas estações de tratamento de esgoto, principalmente nas etapas de fluxo turbulento; é extremamente corrosivo em atmosfera úmida, se transformando em ácido sulfúrico; causa a diminuição na quantidade de oxigênio dissolvido na massa líquida - 2 moles O_2 / 1 mol de H_2S (LEITE, 2001). Além disso, por ser mais pesado que o ar, o H_2S se acumula nos tanques e nas bombas, causando sérios problemas nas áreas de trabalho.

Segundo AEsΦy *et al.* (1998), a concentração de sulfeto de $0,5mgL^{-1}$ tem efeito negativo sobre a atividade de nitrificação de águas residuárias. O sulfeto, associado a altas concentrações de matéria orgânica em esgoto séptico, causa a redução de 30 a 40% da capacidade de nitrificação.

Em água, o H_2S se decompõe em HS^- e S^{2-} conforme o equilíbrio a seguir:



Pode-se observar que essa dissociação está relacionada com o pH e a temperatura, conforme o diagrama representado na Figura 3.2. As espécies HS^- e S^{2-} são altamente solúveis em água. O H_2S pode estar presente na fase gasosa, ou dissolvido na forma menos tóxica. Por exemplo, em pH 5 somente 1% está na forma de HS^- . Se o pH está acima de 8, não se encontra a forma não dissociada (H_2S). Em pH 7, 50% do sulfeto está presente na forma não dissociada (H_2S), mais tóxica e que produz emissão de odor, e os outros 50% apresentam-se na forma dissociada HS^- .

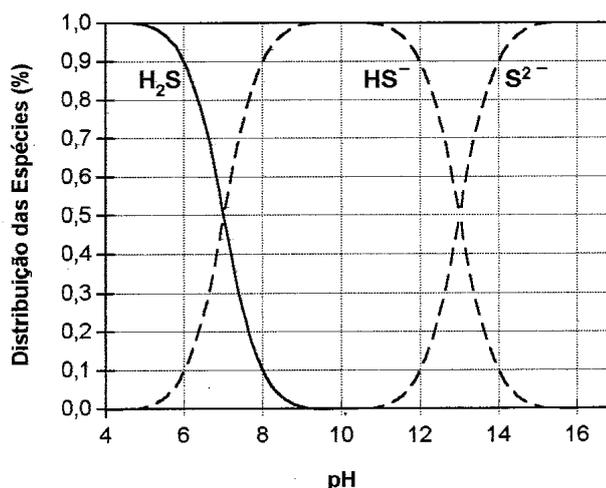


Figura 3.2: Diagrama de distribuição para o H_2S ($T=25^\circ\text{C}$)
Fonte: EPA, 1985.

A quantidade de gás dissolvido poderá também ser diretamente proporcional à pressão total (atmosférica + hidráulica) e à pressão parcial de H_2S na fase gasosa, conforme a Lei de Henry (BOON, 1995). O sulfeto de hidrogênio pode evaporar facilmente da água, dependendo da temperatura e do pH; em geral, o baixo pH e a alta temperatura tendem a favorecer a evaporação.

O ácido sulfídrico no ar é oxidado por moléculas de oxigênio e radicais hidroxila, formando o radical sulfidril e ultimamente dióxido de enxofre ou compostos de sulfato. O tempo de residência do ácido sulfídrico na atmosfera é tipicamente menor

que 1 dia, mas pode ser maior que 42 dias no inverno (estudo realizado no hemisfério norte) (WHO, 2003).

3.3.1 O Ciclo do Enxofre

O maior reservatório de enxofre é a crosta terrestre e é composto de depósitos de enxofre elementar, como precipitados de enxofre metálico (FeS_2 e CaSO_4). O segundo maior reservatório é o oceano, onde o enxofre está na forma de íon sulfato (SO_4^{2-}), sendo este o segundo ânion mais abundante do oceano.

O enxofre é um elemento essencial para todos os seres vivos, ocorrendo principalmente como grupos sulfidril (HS^-) em aminoácidos (cisteína, cistina e metionina) e, conseqüentemente, na constituição de proteínas. É importante também na constituição de moléculas do metabolismo celular, como acetilcolina-A, NADH desidrogenase, ferredoxina, etc. O enxofre em seus estados reduzidos (S^0 e S^{2-}) é fonte de energia para algumas bactérias quimiolitotróficas e, em seu estado oxidado (SO_4^{2-}), é acceptor de elétrons oriundos do metabolismo respiratório de bactérias redutoras de sulfato (SILVA, 2003).

Enxofre é um elemento reativo de valência que varia de -2 a +6 (Tabela 3.5) e se encontra entre os dez mais abundantes elementos da Terra.

Tabela 3.5- Estado de oxidação do enxofre em vários compostos.

Composto	Exemplo	Estado de Oxidação
S^{2-}	Sulfetos, mercaptanas	-2
S^0	Elemento enxofre	0
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato	+2
SO_3^{2-}	Sulfito	+4
SO_4^{2-}	Sulfato	+6

A maioria do enxofre orgânico que entra no esgoto doméstico é proveniente de proteínas ou produto da decomposição de proteínas.

Devido à alta toxicidade do íon sulfeto, sua direta captação não é viável para a maioria dos microrganismos. Eles então assimilam enxofre na forma de sulfato, e para sua incorporação nas biomoléculas é preciso que o sulfato seja reduzido a

sulfeto pela **Redução Dissimilatória de Sulfato** (RDS). Se o H_2S não é volatilizado, sob condições aeróbias, pode sofrer oxidação microbiana ou pode ser fototroficamente oxidado sob condições anaeróbias. Sulfato, assim como enxofre, em condições anaeróbias, são aceptores de elétrons e os substratos orgânicos são oxidados.

O ciclo redox e o envolvimento de microrganismos nas transformações do enxofre oxidado e reduzido estão resumidos na Figura 3.3.

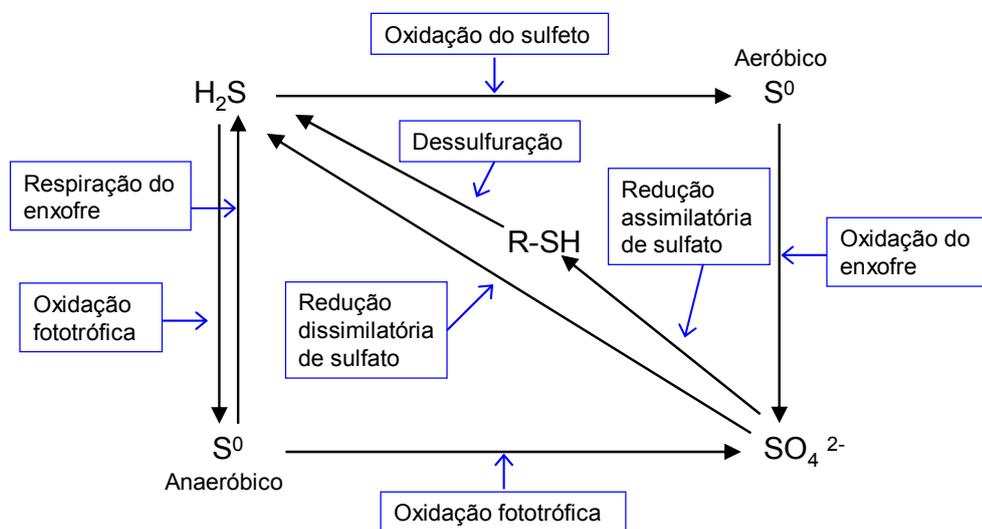


Figura 3.3: O ciclo do enxofre

O enxofre na forma de gás é liberado para a Terra através da atividade vulcânica. Esses gases, primariamente dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio, passam para forma dissolvida nos oceanos e nos aquíferos. Então, as formas de sulfeto de hidrogênio são encontradas solúveis na forma de sulfeto de metais, como o sulfeto de ferro, por exemplo.

3.3.2 Redução Dissimilatória de Sulfato

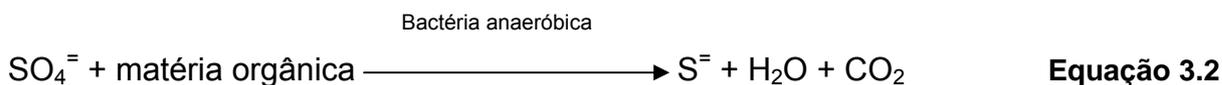
As principais reações para a formação de sulfeto de hidrogênio em esgotos são as que envolvem a redução dissimilatória de sulfato e o metabolismo de compostos orgânicos de enxofre.

O sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) é utilizado por bactérias anaeróbias como agente oxidante (aceptor de elétrons) durante a decomposição de compostos orgânicos. Essa reação não ocorre se o oxigênio dissolvido (OD) ou outro aceptor de elétron, por exemplo o nitrato, mais favorável termodinamicamente, estiver presente na água (MADIGAN, 2004).

As bactérias responsáveis por este processo são denominadas “Bactérias Redutoras de Sulfato ou sulforredutoras” (BRS), que podem ser divididas em dois grupos, segundo Visser (1995):

- As sulforredutoras que oxidam seus substratos de forma incompleta até acetato; como exemplos, têm-se os gêneros: *Desulfobulbus*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum* e *Desulfovíbrio*;
- As sulforredutoras que oxidam seus substratos completamente até o CO_2 , que são os gêneros: *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema*.

Cheremisinoff (1988 *apud* GOSTELOW^a, 2001) mostrou, através das reações abaixo, a formação do H_2S a partir da redução do sulfato:



As bactérias são capazes de oxidar o substrato (matéria orgânica) reduzindo o sulfato, o sulfito e o tiosulfato, além de outros compostos de enxofre oxidado. Essas bactérias competem com as bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas pelo substrato disponível (BELLI FILHO *et al.*, 1997).

A redução de sulfato, com produção de sulfeto, pode ocorrer dependendo de alguns fatores como: pH, pressão, temperatura, nutrientes, tempo de contato, presença de biofilme, ausência de inibidores de redução de sulfato e potencial de oxidação-redução.

O gás também pode sofrer oxidação aeróbia até a forma de ácido sulfúrico (H_2SO_4), causando corrosão em tubulações e estruturas.

3.3.3 Efeitos do Ácido Sulfídrico na Saúde

Humanos podem ser expostos a ácido sulfídrico de origem exógena ou da produção endógena. Este gás tende a ser um problema em comunidades localizadas próximo a áreas de certas indústrias. Inalação é a rota mais comum da exposição exógena ao sulfeto de hidrogênio, pois é rapidamente absorvido através do pulmão humano, podendo ser também absorvido pelo trato gastrointestinal. Em pH fisiológico, o sulfeto de hidrogênio é dissociado ao ânion na circulação, sendo esta provavelmente a forma em que é absorvido (WHO, 2003).

Efeitos na saúde humana têm sido observados após a exposição ao sulfeto de hidrogênio, incluindo falência respiratória, detrimento ocular, neurológico, cardiovascular, metabólico e reprodutivo. A maioria dos casos fatais envolvendo ácido sulfídrico ocorre em espaços relativamente confinados. As vítimas perdem a consciência lentamente após a inalação do gás, as vezes após uma ou duas respirações (WHO, 2003)

O primeiro efeito noticiado do sulfeto de hidrogênio a baixas concentrações é o odor desagradável; irritação da conjuntiva é o próximo sintoma quando o gás está a 70 - 140 mgm^{-3} (50,72 – 101,45 ppm). O H_2S pode causar sério dano aos olhos na concentração de 70 mgm^{-3} , concentrações acima de 225 mg.m^{-3} ou 150 ppm podem afetar a percepção do olfato. Em concentrações acima de 1400 mg.m^{-3} há um colapso imediato. O perigo causado por altas concentrações de sulfeto de hidrogênio é relativamente bem conhecido, mas informações sobre a exposição humana por um longo período a baixas concentrações são escassas (WHO, 2000).

A Figura 3.4 mostra os efeitos na saúde humana causados pela exposição do gás sulfídrico.

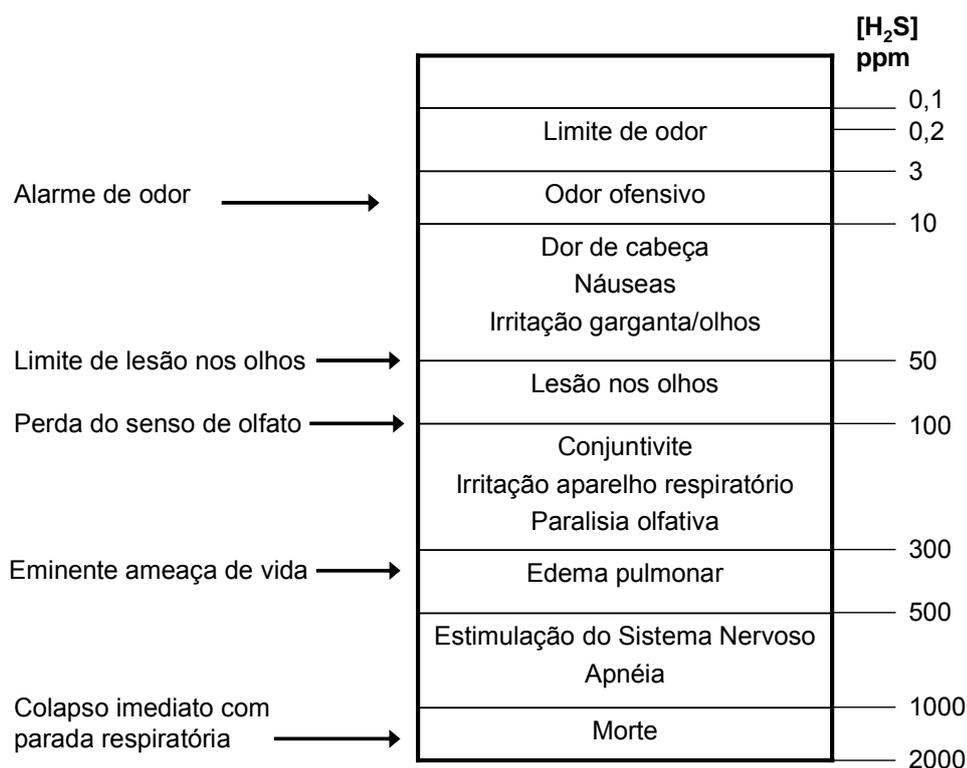


Figura 3.4: Espectro de toxicidade do gás sulfídrico.

Fonte: EPA, 1985.

Jaakkola *et al.* (1990) registraram que pessoas expostas a sulfeto de hidrogênio, enquanto viviam em comunidade, em torno de uma fábrica de papel, tiveram 12 vezes mais irritação nos olhos que pessoas não expostas. Esses efeitos foram observados numa concentração média anual de $6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

O gás sulfídrico interrompe o transporte de elétrons na mitocôndria e afeta todos os sistemas, principalmente respiratório e nervoso central. O sulfeto de hidrogênio não é mutagênico, e nenhum estudo é capaz de demonstrar claramente que sua exposição pode causar câncer (WHO, 2003). Efeitos na saúde humana têm sido observados após a exposição ao sulfeto de hidrogênio, incluindo falência respiratória, dano ocular, neurológico, cardiovascular, metabólico e reprodutivo (WHO, 2003). A maioria dos casos fatais envolvendo o ácido sulfídrico ocorre em espaços relativamente confinados. As vítimas perdem a consciência lentamente após inalação do gás, às vezes após uma ou duas respirações (WHO, 2003).

A Organização Mundial de Saúde (World Health Organization – WHO) (2003) recomenda uma exposição máxima de 30 minutos ao H₂S a uma concentração

média de $7 \mu\text{g.m}^{-3}$.

3.3.4 Oxidação de Sulfeto de Hidrogênio e Enxofre por Microorganismos

Compostos reduzidos de enxofre são oxidados a S^0 ou SO_4^- , dependendo da quantidade de oxigênio disponível. *Beggiatoa* e *Thiotrix* são exemplos de bactérias que oxidam H_2S , de acordo a com equação abaixo:



3.4

Em quantidades maiores de oxigênio, sulfetos são completamente oxidados a sulfato, conforme a equação abaixo, sendo a reação bastante espontânea energeticamente.



3.5

Esta reação representa uma condição mais severa, pois promove a acidificação do meio. Espécies de *Thiobacillus* são acidófilas e crescem bem em pH 2 a 3.

De acordo com ASCE e WEF (1995), podem ocorrer duas reações de oxidação para sulfato e duas reações de oxidação a enxofre elementar, conforme mostra o Quadro 3.2.

Oxidação a	Reações
Sulfato	$\text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^- + 2 \text{H}^+$
	$\text{HS}^- + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^- + \text{H}^+$
Enxofre elementar	$2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{S}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$
	$2 \text{H}^+ + 2 \text{HS}^- + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{S}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Quadro 3.2- Reações de oxidação do ácido sulfídrico.

Nas reações de oxidação do sulfeto de hidrogênio a sulfato, há formação de íons hidrogênio abaixando, conseqüentemente, o pH. Outro destaque é a grande quantidade de oxigênio consumido nessas reações.

3.4 Quantificação das Emissões Odorantes

Para um efetivo controle do odor, é necessário primeiro quantificá-lo. No entanto, odores são difíceis de medir, já que as respostas aos odores são altamente subjetivas, pois as pessoas respondem diferentemente a odores ofensivos e em diferentes concentrações. Um fator complicador é o fato de os odores emitidos consistirem de vários componentes odorantes, formando uma mistura complexa que não pode ser facilmente predita. Por essas razões, não há um método universalmente aceito para quantificação de odor (GOSTELOW e PARSONS, 2000).

As emissões odorantes podem ser determinadas experimentalmente, por simulação em laboratório, usando métodos micro-meteorológicos ou ainda métodos de amostragem direta da fase gasosa. A primeira opção não é muito utilizada devido as dificuldades em simular condições reais. O método micro-meteorológico estima a emissão através da medida direta da intensidade em diferentes posições da fonte associado a um modelo de dispersão atmosférico. Para os métodos de amostragem direta é necessário confinar o poluente sobre uma cobertura e diluí-lo com um fluxo de ar limpo (SÁ, 2004).

3.4.1 Medidas de Amostragem Direta

Baseiam-se na amostragem da fase gasosa para determinação da concentração dos compostos odorantes através de análises laboratoriais com posterior multiplicação da concentração pela vazão do gás odorante emitido. São exemplos de métodos de amostragem direta o túnel de vento e a câmara de fluxo (SÁ, 2004).

Em muitos casos, um particular composto odorante pode ser dominante e ser utilizado como indicador da emissão total. Este é certamente o caso das emissões de odores de muitas estações de tratamento de esgoto, em que o H₂S esta freqüentemente presente em concentrações maiores do que a dos outros compostos

odorantes. A utilização do H₂S como indicador oferece as seguintes vantagens (GOSTELOW e PARSONS, 2000):

- O H₂S é geralmente o composto odorante dominante em ETE;
- Mesmo quando não é o principal composto odorante, ele age como um marcador para os odores de esgoto;
- As concentrações de H₂S na fase gasosa podem ser relacionadas com suas medidas na fase líquida e modelos teóricos podem estimar a sua formação;
- A avaliação é rápida e fácil mesmo em concentrações muito baixas (ppb).

Como exemplo de análise laboratorial da concentração de determinado composto odorante, tem-se a cromatografia gasosa, o nariz eletrônico, métodos químicos e a olfatometria.

A olfatometria emprega o sistema olfativo em conjunto com um instrumento que dilui a amostra de ar odorante com amostras de ar sem odor. Esse instrumento é conhecido como olfatômetro. O objetivo dessas medidas é determinar a concentração do odor. A técnica mais comum é a determinação do limiar olfativo, que corresponde a uma concentração que pode ser distinguida por 50% dos monitores como livre de odor. Então a amostra a ser analisada é sucessivamente diluída até que se possa encontrar o limiar olfativo. A essa concentração correspondente assume-se como sendo igual a 1 uo_E/m³ (unidades de odor por metro cúbico). Conseqüentemente, a concentração do odor original da amostra corresponde ao número de diluições requerido para obter o limite de odor (GOSTELOW e PARSONS, 2000).

Quanto ao método de cromatografia gasosa, esse é um dos métodos analíticos de alta precisão, além de avaliar a concentração de vários compostos simultaneamente. Trata-se de um método físico-químico de separação, baseado na volatilidade de compostos químicos na amostra. Se a identificação química individual de todos componentes da amostra é desejável, então é necessária a associação de um espectrômetro de massa (MS) a um cromatógrafo a gás (CG). Porém, podem-se identificar substâncias químicas específicas apenas com o CG por meio de um método comparativo, utilizando-se amostras padrões (ASCE e WEF, 1995).

A cromatografia gasosa, apesar de muito precisa é uma metodologia dispendiosa, que requer aparelhos volumosos e sensíveis. Atualmente, segundo Willers *et al.* (2004), o dispositivo mais apropriado para monitoramento é o **nariz eletrônico**.

O nariz eletrônico é baseado num conjunto de sensores químicos. Esses sensores são caracterizados pela seletividade e sensibilidade de uma ampla variedade de compostos (WILLERS *et al.*, 2004). A discriminação é conseguida através da aplicação de técnicas de reconhecimento padrão, de acordo com uma base de dados pré-existente de medições de amostras conhecidas. Boa discriminação também pode ser alcançada quando o conjunto é substituído por um único sensor dinamicamente orientado (BOS, 2004).

Dentre as principais vantagens oferecidas pelo nariz eletrônico, tem-se a facilidade de operação do aparelho, a rapidez do resultado, o baixo custo e a possibilidade de transportar o analisador. Como acontece com qualquer sistema de medição, eles também têm suas limitações; se um composto específico está sendo analisado, qualquer interferência é uma desvantagem. No caso do H₂S qualquer composto reduzido de enxofre pode interferir na leitura do aparelho (STUETZ, 2001).

Willers *et al.* (2004) monitoraram um filtro biológico de odor usando três metodologias: olfatometria, tubo de detecção de gás (amônia e ácido sulfídrico) e nariz eletrônico. Após avaliação estatística dos resultados, os autores concluíram que o nariz eletrônico pode ser usado para testar a eficiência de remoção de um filtro biológico de ar.

Belli Filho^{a,b} *et al.* (2000) utilizaram para avaliação das concentrações de H₂S em misturas gasosas um método gravimétrico de análise de absorção química, baseado no borbulhamento do gás em uma solução ácida de cloreto de mercúrio (HgCl₂) por um período determinado de tempo. A quantificação do H₂S é feita através da determinação da massa do precipitado formado, com a qual se calcula a concentração.

3.4.2 Estimativa da Taxa de Emissão

Muitas vezes a medição direta da emissão se torna inviável dependendo da estrutura da ETE, das condições do laboratório e do tempo requerido para obter o resultado. No entanto, devido à sua simplicidade e baixo custo envolvido, equações matemáticas são normalmente utilizados para estimar emissões de odor (SANTOS, 2006).

O uso de modelos matemáticos para estimar a taxa de emissão de um composto é muito utilizado em estudos de impacto ambiental, onde ainda não existe uma fonte odorante instalada. Além disso, trata-se de um recurso que disponibiliza os resultados de maneira mais rápida.

Dentre os modelos matemáticos já validados os mais comumente usados são o BASTE, CORAL+, WATER 8 e o TOXCHEM+ (RAFSON, 1998).

A importância da taxa de emissão na avaliação no controle de compostos odorantes, combinada com a dificuldade de sua medição em diversas fontes em ETE indica que modelos de emissão baseados em dados da concentração na fase líquida são uma técnica útil para estimar a taxa de emissão.

3.4.3 Modelo GPC

O modelo matemático escolhido para este estudo foi o GPC, pois já foram obtidos bons resultados com sua utilização na ETE-UFES em pesquisa feita por Sá (2004). Esse modelo foi proposto por Gostelow^b, Parsons e Cobb em 2001 e é recomendado para quedas d'água. Os principais parâmetros de entrada do modelo são a altura de queda do esgoto, a carga hidráulica e a qualidade de parâmetros da água residuária (SANTOS, 2006). A estimativa da taxa de emissão (R_v), em $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$, é dada por uma seqüência de equações que podem ser conferidas no Anexo A.

O modelo aqui utilizado vai além do escopo deste trabalho, por isso nesta secção serão abordados apenas os dados de entrada e as formas de transferência de massa consideradas por ele; um detalhamento do assunto pode ser obtido em Lopes (2005), Sá (2004) e Gostelow^b *et al.* (2001).

Na série de equações do modelo são consideradas duas formas de emissões no sistema (RAHMÉ, 1997):

- Volatilização – transferência do esgoto em queda, gotículas que se desintegram, respingos gerados pelo impacto na superfície líquida e através da superfície altamente agitada;
- “Stripping” – transferência das bolhas de ar que resultam do entranhamento do jato de esgoto na massa líquida.

3.5 Controle dos Odores

Para conter os gases odorantes que são emitidos por diversas etapas de um processo - de produção ou de tratamento - é comum se utilizar coberturas ou fechar uma das etapas em uma estrutura, de tal forma que os odores que são liberados podem ser eficientemente capturados e bombeados para um sistema de tratamento adequado, antes da liberação para o ambiente.

Uma grande variedade de tipos de coberturas e configurações é utilizada atualmente. A consideração cuidadosa de vários fatores, tais como tipo de material, durabilidade, resistência a corrosão, forma e tamanho, bem como estudo dos custos são necessários antes da seleção final dos processos de confinamento de odor (STUETZ, 2001).

3.5.1 Materiais para cobertura

Considerando que gases corrosivos são emitidos pelas estações de tratamento de esgotos, o material usado na cobertura deve ser resistente a corrosão e ser durável

as diversas condições climáticas. Os materiais mais comuns incluem: concreto, madeira, tecido, alumínio e fibra reforçada de plástico (FRP). Propriedades de cada material são descritas em seguida (STUETZ, 2001):

Concreto: é utilizado em coberturas baixas, tem a desvantagem de ser fabricado em placas pesadas de difícil remoção, além de não ser resistente a corrosão. Para esse problema é indicado revestir o concreto com material resistente à corrosão, como o polietileno de alta densidade. Geralmente é utilizado em áreas onde convêm uma cobertura permanente e onde não são emitidas grandes quantidades de gases corrosivos.

Madeira: foi o primeiro material a ser usado como cobertura. É relativamente leve e fácil de moldar, utilizado em coberturas baixas. Infelizmente tem um curto tempo de vida útil quando sujeito às intempéries. Para aumentar sua durabilidade, protege-se a madeira com revestimento plástico ou com um sistema de pintura.

Tecido: tem a maleabilidade de revestir diversas formas. Muito utilizado em coberturas altas, porém para isso há a necessidade de uma estrutura de apoio, geralmente feita de aço ou alumínio que são materiais resistentes à corrosão. Encontra-se em várias cores sendo o branco escolhido com mais frequência porque permite a passagem da luz e excelente visibilidade durante o dia. O tempo de duração está em torno de 10 a 15 anos

Alumínio: é muito utilizado para coberturas de ETE. Tem a vantagem de ser fabricado em diversos formatos e adequá-lo com escotilhas para acesso de manutenção e inspeção, bem como ser resistente à corrosão. O uso de uma liga com pouco cobre evita rachaduras em sua estrutura. O alumínio não é indicado para tratamento em que ocorrem espirros de esgoto na sua estrutura, pois esse fato faz aparecer sinais de corrosão. A literatura mostra casos de uso de alumínio em coberturas de ETE há quase 50 anos, sem sinais significativos de corrosão.

Plástico reforçado de fibra (FRP): também como o alumínio é muito utilizado, pois pode ser fabricado em diversas formas e tamanhos, além de ser resistente à corrosão. Para maior durabilidade, é recomendado o uso de resina apropriada que

proteger da ação dos raios UV, evitando o ressecamento do material, que em geral dura de 20 a 25 anos.

Ainda segundo STUETZ (2001) o custo total da cobertura é afetado pelos seguintes fatores:

- Custo da matéria-prima;
- Disponibilidade local do material;
- Facilidade no transporte;
- Facilidade na instalação;
- Perdas durante instalação.

O custo relativo dos principais materiais é mostrado no Quadro 3.3.

Materiais	Madeira	Concreto	Tecido	Alumínio	FRP
Custo relativo	Baixo	Baixo	Moderado	Alto	Alto

Quadro 3.3- Comparação de custo de vários materiais.

Fonte: Stuetz, 2001.

As coberturas instaladas nas estações de tratamento de águas residuárias serão cada vez mais visíveis no futuro, devido à redução da zona transferência dos gases.

A estética é influenciada por:

- Tamanho e forma do sistema de cobertura,
- O material escolhido, influenciando na textura e refletividade;
- A cor da cobertura em relação ao ambiente em ao redor e em relação a outras estruturas construídas.

Segundo Stuetz (2001), há três tipos de configuração das coberturas para ETE: cobertura baixa, alta e baixa com a alta.

A cobertura baixa é caracterizada por apresentar pouco volume entre o líquido e a cobertura. Nessa cobertura o acesso à manutenção é fornecido por escotilha ou seção removível, porém a inspeção visual e coleta de amostras para teste de rotina são difíceis, assim como a manutenção e limpeza dos tanques.

Já as coberturas altas têm altura suficiente para entrar uma pessoa ou equipamento de manutenção, com portas para inspeção e manutenção. Se necessário, podem ter seções removíveis para o uso de grandes maquinarias na manutenção. Nesse tipo de cobertura é interessante trabalhar com pressão negativa no tanque coberto, para evitar emissões fugitivas durante a abertura da porta.

As coberturas baixas associadas as coberturas altas são utilizadas quando gases tóxicos não podem escapar da primeira cobertura, sendo assim fornecem mais segurança para emissões fugitivas.

Esse tipo de configuração das coberturas (baixa + alta) são aplicadas em canais de coleta, tanques de sedimentação circular e tanques de aeração retangular. Geralmente nos tanques de sedimentação circular utilizam-se as coberturas altas devido as pontes existentes nos tanques de tratamento, embora seja preferível a cobertura alta com a baixa para evitar emissões fugitivas, porém esse tipo de cobertura tem um alto custo.

Em suma as coberturas baixas são mais econômicas que as altas, baseado no custo capital e operacional.

Os gases coletados nessas coberturas são canalizados, e com o auxílio de um sistema de exaustão, são encaminhados para algum tipo de sistema de tratamento.

3.6 Processos de Tratamento de Odores

Existem várias medidas que podem ser tomadas na fonte odorante para minimizar as emissões dos gases odorantes. Embora essas medidas tenham em geral baixo custo, a prevenção da poluição do ar por odores nem sempre é fácil de programar, porque os processos que geram os gases podem ser difíceis de controlar.

Nos casos onde não existem medidas para minimização dos efeitos dos gases odorantes, ou onde essas medidas não são eficientes, há a necessidade de se implementar uma tecnologia de tratamento desses gases. Segundo Frenchen

(1988), existem três diferentes princípios que podem ser usados para desodorização de ar contaminado, resultando em diferentes tecnologias, visto no Quadro 3.4.

Princípio	Tipos de plantas
Biológico (oxidação)	Biofiltração Tratamento biológico de lodo ativado Biolavadores
Químico (oxidação)	Ozonização Lavadores químicos de gás Oxidação térmica Oxidação catalítica
Físico (remoção simples)	Adsorção: preferencialmente com carvão Absorção: lavadores com água pura

Quadro 3.4- Principais processos e tipos de plantas para desodorização de ar.

Fonte: Frenchen, 1994.

O tratamento bioquímico é efetivo para baixas concentrações de contaminantes em grande quantidade de ar. Por outro lado, o tratamento químico requer adição de substâncias agressivas, causando problemas ao meio ambiente, enquanto os processos físicos não eliminam, mas transferem os poluentes para um novo fluido a ser tratado (YUWONO, 2004).

3.6.1 Processos Físicos

Consiste principalmente nos processos de adsorção e absorção.

Absorção: Consiste numa absorção (gás/líquido), e é aplicado quando o composto gasoso a ser tratado é estável. Os equipamentos são conhecidos como lavadores de gases ou “scrubbers”, e são torres onde o ar poluído passa em contra corrente com a água. A eficiência é influenciada pelo tempo de residência do gás no equipamento, da área interfacial e das propriedades físico-químicas do composto (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

A transferência de massa depende da concentração do poluente e do coeficiente de volatilização do composto na água e no ar (SMET, 1998). Uma importante consideração econômica é possibilitada com a recirculação do líquido, obtendo-se por conseqüência o máximo de oxidação química. Alguns dos compostos odorantes

que podem ser removidos pelas colunas de lavagem são: ácido sulfídrico, mercaptanas, dióxido de enxofre, amônia e alguns compostos orgânicos.

Adsorção: Corresponde à transferência de uma molécula de uma fase gasosa para uma fase sólida, acontece de forma instantânea e com baixa energia. Para realizar a adsorção podem ser utilizados diferentes materiais porosos, sendo o carvão ativado o mais empregado (CHERNICHARO, 2001).

Fatores que afetam a adsorção: tipo de adsorvente, tipo e concentração de contaminantes, pressão, temperatura e umidade relativa. A capacidade de adsorção aumenta, proporcionalmente, com a pressão, com a concentração do gás, com o peso molecular dos compostos odorantes, com a área superficial do meio adsorvente, com o tempo de contato e com o ponto de ebulição. Em contrapartida, a alta umidade relativa pode reduzir a capacidade de adsorção de substâncias orgânicas de peso molecular baixo e reduzido ponto de ebulição (SILVA, 2003).

Dentre as vantagens deste sistema, têm-se: alta eficiência de remoção, operação contínua e regeneração do meio adsorvente.

3.6.2 Processos Químicos

Incineração: o tratamento de odores por incineração consiste na combustão térmica ou catalítica dos compostos odorantes (FNDAE, 2004). Existem dois métodos de oxidação do ar: a oxidação catalítica e a oxidação térmica (incineradores de chama direta).

No processo de chama direta, o gás odorante é misturado com os gases de combustão e aquecido a temperaturas que variam de 700 a 1000 °C (FNDAE, 2004). Quanto menor a temperatura de aquecimento, maior deverá ser o tempo de detenção do gás, para que se possa atingir satisfatoriamente a oxidação e conseqüentemente a remoção do odor. As maiores vantagens desse método são o menor custo de manutenção e a melhor eliminação de odor.

O processo de oxidação catalítica é capaz de eliminar o odor a temperaturas muito mais baixas que as utilizadas na oxidação térmica. A faixa de temperatura utilizada para a combustão está na faixa de 300 a 450°C (FNDAE, 2004). Para ser efetivo, a concentração do gás odorante deve ser no mínimo de 1000 a 1500ppm, sendo isso, portanto, uma limitação ao seu uso. Os catalisadores mais comuns são platina e paládio, além dos óxidos de cobre, níquel, cromo e manganês. A maior vantagem desse processo é o baixo consumo de combustível. Há, porém, um alto custo de energia.

Ozonização: o ozônio é um forte agente oxidante. É também considerado um efetivo desinfetante, quando o nível de bactérias é baixo. Tem sido bastante utilizado para tratar gases odorantes em plantas de tratamento de esgoto sanitário, face à sua eficiência no tratamento do ar atmosférico contaminado com H₂S (ASCE e WEF, 1995). Por outro lado, não é eficaz no controle de H₂S na fase líquida. Apresenta elevado custo, associado a geração de ozônio, só sendo recomendada sua utilização em grandes estações de tratamento de esgoto.

Exemplos de reações do ozônio com o ácido sulfídrico são dados nas equações 3.11 e 3.12:



Adição de reagentes químicos: o controle de odor liberado através da adição de compostos químicos consiste na reação entre o composto gasoso e o químico adicionado. Esta forma de tratamento altera a concentração do componente odorante e conseqüentemente diminui a emissão desse componente. Um exemplo comum é o tratamento de sulfeto de hidrogênio liberado em ETE, onde um reagente químico é adicionado alterando o balanço de oxigênio no esgoto. Dessa forma, ocorre uma maior oxidação H₂S. Dentre as substâncias químicas utilizadas, pode-se citar: cloro, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, nitrato e metais (YUWONO, 2004).

O gás cloro (Cl₂) é um forte agente oxidante, que reage diretamente com muitos tipos de moléculas odorantes, incluindo o ácido sulfídrico, sulfetos orgânicos e

mercaptanas (BOWKER, 2000). O cloro pode ser adicionado sob a forma de hipoclorito ou de gás.

A reação entre a solução de cloro com o H₂S resulta na oxidação de sulfeto para formar enxofre coloidal ou sulfato, com a produção de ácido clorídrico, segundo as reações a seguir:

* em condições ácidas



Equação 3.13

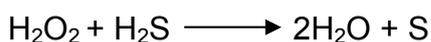
* em condições alcalinas



Equação 3.14

Se a reação 3.14 ocorrer preferencialmente, haverá uma grande quantidade de sulfato disponível para as bactérias anaeróbias, aumentando a fonte de liberação de compostos odorantes (BOWKER, 2000).

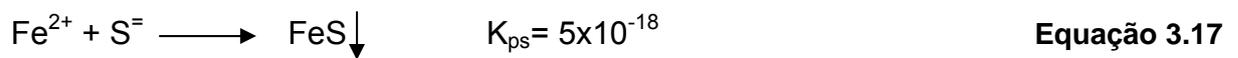
O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um desinfetante fraco, porém um oxidante eficiente para controle de odor. A reação química envolvendo o processo entre o H₂O₂ e H₂S é (EPA, 1985):



Equação 3.15

As principais vantagens do uso da H₂O₂ para controle de odor são: o sistema de alimentação químico é relativamente simples e barato, a reação entre o sulfeto ou outros constituintes do esgoto produz subprodutos inofensivos, a decomposição de H₂O₂ em excesso resulta em adição de OD à corrente e a reação com o H₂S é rápida (EPA, 1985).

Sais metálicos bi e trivalentes podem se combinar com sulfeto para formar precipitado insolúvel, reduzindo odores, porém alguns sais são tóxicos para o crescimento biológico e podem inibir outros crescimentos, afetando o processo de tratamento biológico. O precipitado formado, quando se usam metais (ferro e zinco) para controle de odor, deve ser altamente insolúvel, para assegurar eficientemente o controle de odor. As equações abaixo mostram as reações que ocorrem quando íons férrico ou ferroso se combinam com sulfeto em solução:

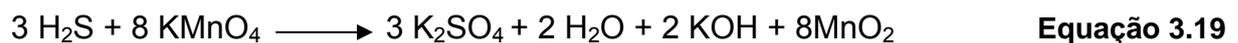


O permanganato de potássio (KMnO_4) reage com muitos compostos odorantes, incluindo os alifáticos, os aromáticos, os que contêm nitrogênio, os que contêm enxofre, além dos compostos inorgânicos. A reação com o ácido sulfídrico é representada abaixo (EPA, 1985):

* em condições ácidas



* em condições alcalinas



3.6.3 Processos Biológicos

O princípio bioquímico de tratamento de gases (biodesodorização) reproduz os processos que são realizados naturalmente nos solos e nas águas.

Os processos biológicos de tratamento de gases consistem na transferência de compostos voláteis, com maus odores, para uma fase líquida e, em seguida, na degradação, por meio de microrganismos. Aplica-se este processo para produtos biodegradáveis e relativamente solúveis em soluções aquosas (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

A biodegradabilidade, que é a degradação através de processos biológicos naturais, de um composto, depende da função química que o constitui, como pode ser percebido no Quadro 3.5. A taxa de degradação é mais baixa quando a temperatura é mais baixa (WANG, 1996).

Velocidade de biodegradação	Compostos e famílias
Alta	Álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, ácidos orgânicos, aminas, mercaptanas, H ₂ S, NO _x , SO ₂ , HCl, NH ₃ , PH ₃ , SiH ₄ , HF.
Baixa	Hidrocarbonetos, fenóis, cloreto de metila
Muito baixa	Hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos, CS ₂

Quadro 3.5- Velocidade de biodegradação segundo função química do composto.

Fonte: Bohn, 1993 apud Belli Filho *et al.* 2001

Tecnologias biológicas têm se tornado populares durante os recentes anos devido a sua simples operação, baixo custo e não agressão ao meio ambiente. Numerosas bactérias são capazes de oxidar H₂S e são então potenciais candidatas ao uso na tecnologia de dessulfurização de gases.

Segundo Bohn (1992), a purificação biológica dos gases odorantes pode ser dividida em dois processos consecutivos:

- absorção de componentes do gás na água ;
- oxidação biológica das substâncias absorvidas.

Esses processos podem ocorrer juntos, na mesma unidade de tratamento ou em separado. Na biofiltração, esses processos ocorrem juntos, enquanto que na biolavagem, a absorção e a oxidação ocorrem em separado.

3.6.3.1 Biofiltração

Biofiltração é uma tecnologia de limpeza de ar que usa microorganismos para quebrar compostos odorantes em compostos não odorantes. É um processo em que o gás poluído é purificado através de sua passagem por um meio poroso biologicamente ativo. Isso oferece um número de vantagens para tratar gases poluídos com baixas concentrações de compostos químicos (WU, 1998).

Os compostos são absorvidos, principalmente a água, o gás carbônico, os sais minerais, alguns compostos orgânicos voláteis e microorganismos, e então biologicamente degradados. O equipamento para efetuar este processo é simples e requer pouca energia. Nesse processo, a unidade de tratamento denomina-se biofiltro, que se trata de reatores trifásicos, de leito empacotado, empregando partículas porosas de base orgânica. O biofiltro consiste de um recipiente com

material orgânico habitado com microorganismos, onde o ar odorante é passado, usualmente em fluxo ascendente. O ar que entra pode ser pré-umidificado para manter a umidade adequada no leito orgânico (MCNEVIN, 2000).

Os meios suportes utilizados nos biofiltros são classificados em dois grandes grupos: meio natural e meio sintético. Em meio natural, como solo, turfa, composto e cascas, os microorganismos estão distribuídos uniformemente nestas partículas. Os nutrientes necessários para o crescimento da biomassa e síntese são fornecidos por esses materiais. Os meios sintéticos são biologicamente inativos (WANG, 1996).

Os tipos de fenômenos que ocorrem entre o meio filtrante e os solutos são: a solubilidade ou adsorção dos poluentes (adsorção física devido às interações de Van der Waals entre o soluto e a superfície do substrato) e metabolização por microorganismos (CARVALHO *et al.*, 2001). Os processos de metabolismo podem ser em princípio aeróbicos ou anaeróbicos, mas muitos processos de biofiltração são aeróbicos, empregando bactérias heterotróficas ou quimioheterotróficas. A Figura 3.5 representa os eventos que ocorrem no biofiltro durante o tratamento de ácido sulfídrico e amônia.

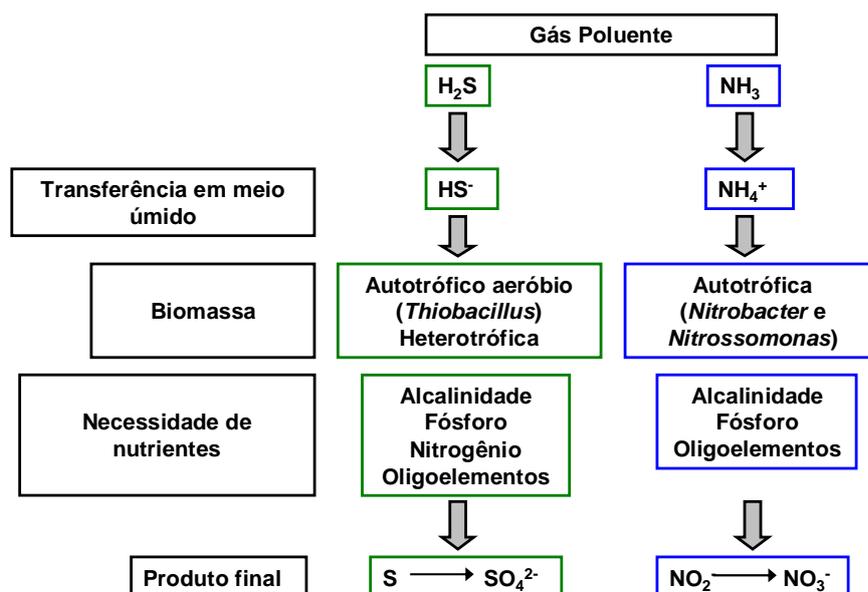


Figura 3.5: Mecanismos biológicos para eliminar H₂S e NH₃

Fonte: adaptado de Belli Filho, 1995 apud Belli Filho et al, 2001.

Os biofiltros são fáceis de projetar e construir e são, também, relativamente baratos.

A profundidade do leito de um biofiltro varia de 0,5 a 2,5 metros (MCNEVIN, 2000).

Dentre as principais vantagens do biofiltro, têm-se: planta simples e flexível; eficiente no tratamento de altos volumes e baixa concentração dos compostos sulfurosos; remoção de 99% de aldeídos, ácidos orgânicos, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e sulfeto de hidrogênio; 90% de remoção de metano, propano e isobutano; pode tratar compostos com baixa solubilidade devido ao alto tempo de residência (930 - 60s) e grande área superficial (300 - 1000 m²/m³) (BURGESS, 2001).

A biofiltração é viável e possui uma excelente relação custo-benefício para tratamento de correntes de ar com baixa concentração de poluentes. O baixo custo de operação resulta da utilização da oxidação microbológica nas condições ambientes. Sob determinadas condições, alta eficiência de remoção pode ser alcançada e o processo não agride o meio ambiente. Então, a biofiltração tem sido usada em escala comercial para controle de odor no tratamento de esgotos por muitos anos e é promissora também para controle na emissão de solventes (WU, 1998).

3.6.3.2 Biopercolação (“Trickling biofilter”)

Este sistema também pode ser considerado como um biofiltro, um pouco diferente dos convencionais, pois é mais complexo. O biopercolador é mais efetivo que o biofiltro convencional, especialmente para o tratamento de compostos que geram ácidos como subprodutos, a exemplo do H₂S. Ele é, na verdade, um lavador biológico de gases (SILVA, 2003). O biopercolador se distingue do biofiltro pela circulação contínua de uma fase líquida, a favor ou contra corrente ao ar (Figura 3.6).

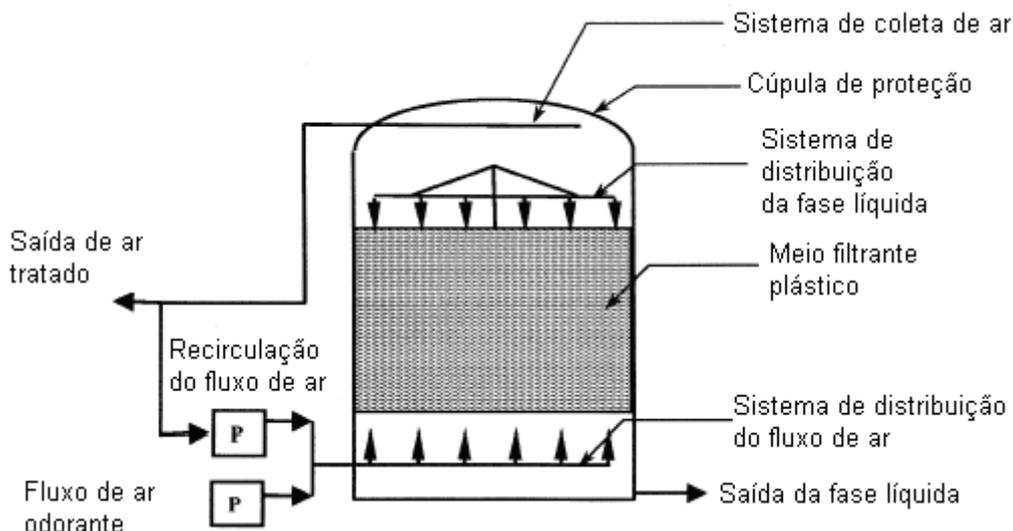


Figura 3.6: Esquema de um "Trickling biofilter".

Fonte: WEF e ASCE, 1995.

A recirculação da água mantém a umidade do meio suporte e favorece o desenvolvimento da biomassa. Os materiais suporte podem ser cubos de poliuretano, enchimento com meio plástico, bolas de vidro, etc. A inoculação de microorganismos é obrigatória para o desenvolvimento de leitos bacterianos sobre o meio suporte.

A corrente de ar passa através da massa microbiológica imobilizada sobre o meio suporte com alta área superficial. O ar é recirculado para garantir a máxima absorção dos compostos odorantes. A área ativa do filtro é usualmente menor que 50% do total de área específica. Algumas das vantagens são a planta simples e flexível, o baixo investimento inicial e a possibilidade de tratar ar com uma concentração de 500ppm de H_2S .

Dentre as desvantagens, cita-se o alto tempo de residência requerido para uma completa dissolução do gás no líquido; a necessidade de substituição regular do meio suporte; a eficiência de remoção do H_2S é de aproximadamente 60%; os gastos com a manutenção da estrutura e o acúmulo de biomassa excessiva no leito, que diminui a área superficial e pode causar perda de carga, resultando em uma diminuição da performance do filtro (BURGESS, 2001).

3.6.3.3 Biolavador (“Bioscrubbers”)

Contrariamente aos outros processos biológicos de tratamento de gás, apresentados anteriormente, o biolavador é constituído de dois elementos: um contactor gás/líquido e um reator biológico/decantador, não dispondo de um meio suporte para a fixação dos microorganismos. Esta tecnologia permite um tempo de contato para os compostos absorvidos mais longo que no biofiltro e no bipercolador. A biolavagem se aplica ao tratamento de produtos voláteis solúveis, em que a biodegradação é lenta (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

A técnica de biolavagem combina dois conhecidos processos: uma unidade de absorção com material inerte em coluna empacotada (onde os poluentes são transferidos para a fase líquida) e o bioreator, em que os poluentes são oxidados por meio de microorganismos (Figura 3.7). Então, os dois subprocessos: transferência de massa e oxidação biológica têm lugar em separado, mantendo-se, porém, as unidades interligadas. A fase líquida do bioreator é recirculada dentro da coluna de absorção, promovendo excelente limpeza do ar e alta solubilidade dos poluentes.

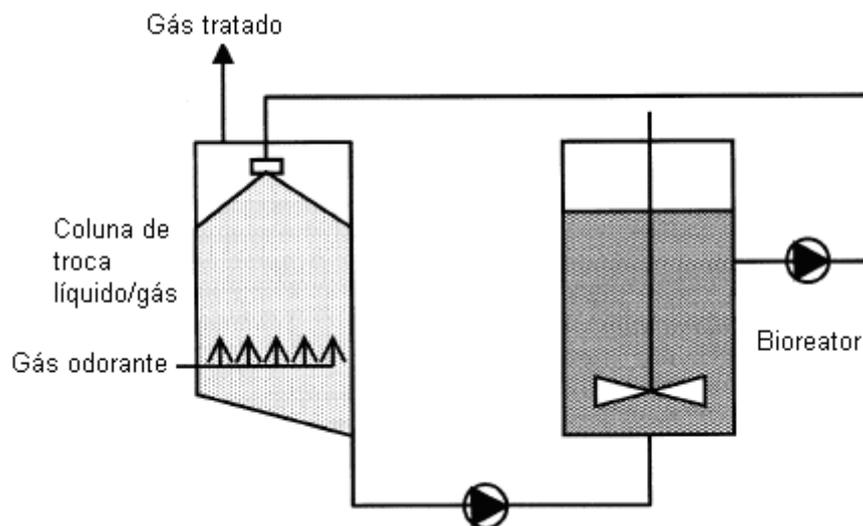


Figura 3.7: Esquema de um “Bioscrubbers”.

Fonte: Burgess, 2001.

O biolavador de gases pode ser caracterizado como um equipamento que emprega a absorção do poluente da fase gasosa para fase líquida numa coluna de troca, seguida por degradação da fase líquida num bioreator. A fase líquida do bioreator é recirculada para a coluna de troca, proporcionando a limpeza do gás. A principal

desvantagem ocorre quando o poluente requer um tempo de residência maior para ser degradado (BURGESS, 2001).

De maneira geral, o biofiltro, o trickling biofilters e o bioscrubbers podem ser genericamente referenciados como colunas de perfusão orgânica. Eles consistem de três fases de íntimo contato: a fase sólida (orgânica), a fase líquida e a fase gasosa. Todas as três fases podem conter nutrientes para degradação. A fase líquida (água ou solução nutritiva) e a fase de gás são passadas através do meio orgânico sólido, envolvendo os processos de adsorção e biodegradação aeróbica dos nutrientes no líquido (MCNEVIN, 2000). O Quadro 3.6 resume as principais vantagens e desvantagens dos três sistemas.

Biofiltro	Trickling biofilter	Bioscrubbers
Vantagens		
<ul style="list-style-type: none"> •Simples operação •Baixo custo de investimento •Degradação de poluentes pouco solúveis em água •Adequado para redução de poluentes odorantes 	<ul style="list-style-type: none"> •Simples operação •Baixo custo de investimento •Adequado para contaminação moderada •Capacidade de controle do pH •Capacidade de adição de nutrientes 	<ul style="list-style-type: none"> •Bom controle do processo •Alta transferência de massa •Adequado para alta concentração de poluentes no ar •Alta estabilidade •Capacidade de adição de nutrientes
Desvantagens		
<ul style="list-style-type: none"> •Baixa taxa do fluxo de ar •Somente para poluentes em baixa concentração •Impossível controle do processo •Canalização do fluxo de ar •Limitado tempo de vida do leito 	<ul style="list-style-type: none"> •Limitado controle do processo •Canalização pode ser um problema •Limitado tempo de vida do leito 	<ul style="list-style-type: none"> •Alto custo de investimento •Produção de biomassa excessiva •Uso de água

Quadro 3.6- Vantagens e desvantagens de bioreatores para o tratamento de odor.

Fonte: Yuwono, 2004.

A Tabela 3.6 sintetiza os parâmetros de vazão e concentração recomendadas para as diversas tecnologias já citadas neste trabalho.

Tabela 3.6- Faixa de vazão e concentração para várias tecnologias.

Tecnologia	Vazão	Concentração
Bioscrubbing	200-20.000 m ³ /h	10-40 g/m ³
Incineração	10.000-100.000 m ³ /h	8-140 g/m ³
Oxidação catalítica	10.000-100.000 m ³ /h	500-6.000 ppm
Adsorção regenerativa	100-10.000 m ³ /h	500-6.000 ppm
Biofiltração	60-300.000 m ³ /h	<1-25 ppm
Biotrickling filter	10-300.000 m ³ /h	20-5.000 ppm

Fonte: Govind, 1999 - adaptada.

Em seu artigo, Govind (1999) também aborda a questão dos custos de implantação e operação e mostra que o biofiltro é a tecnologia que apresenta o menor valor nos dois casos.

3.7 Biofiltro

O biofiltro é uma coluna contendo biomassa biologicamente ativa. Compostos orgânicos presentes na corrente de gás são degradados enquanto eles são usados como substratos para o crescimento da biomassa. Durante este processo, biomassa é sintetizada, dióxido de carbono e água são tipicamente os produtos finais do processo de biodegradação (WANG, 1996).

Três fatores importantes determinam a desempenho de biofiltros: 1) o tipo de meio filtrante, 2) as condições características do fluxo do gás dentro do biofiltro e 3) concentração do substrato, a solubilidade e a biodegradabilidade (MORGAN-SAGASTUME, 2005).

Uma maior profundidade do leito requer menor área do terreno, mas resulta em alta perda de carga através do leito. As Figuras 3.8 e 3.9 esquematizam dois modelos de biofiltros. O tempo de vida do leito de um biofiltro pode variar de 3 meses a 4 anos (MCNEVIN, 2000).

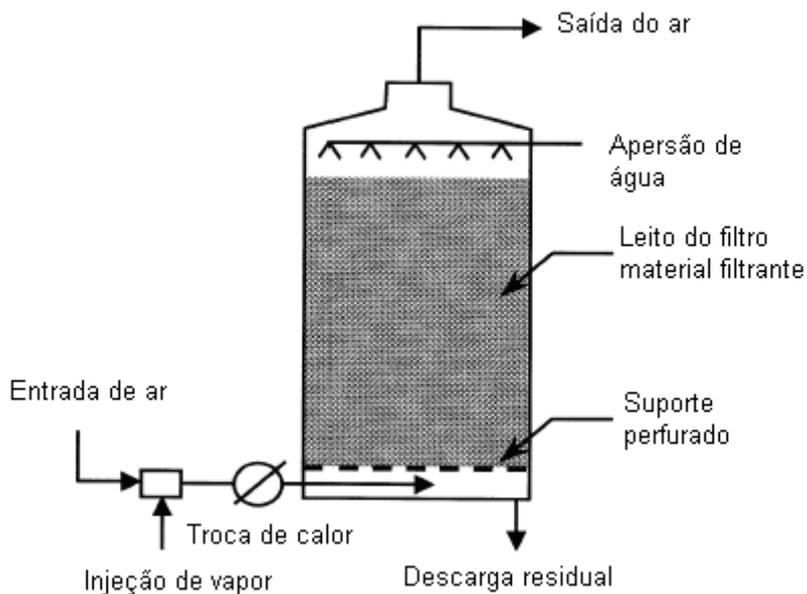


Figura 3.8: Esquema de um biofiltro fechado.

Fonte: WEF e ASCE (1995).

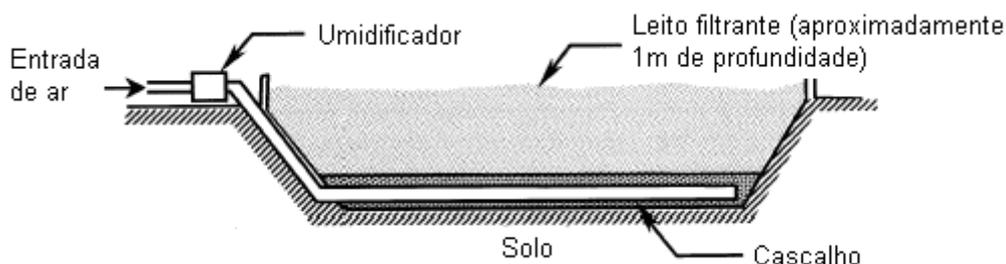


Figura 3.9: Esquema de um biofiltro aberto preenchido com solo.

Fonte: WEF e ASCE, 1995.

O bom funcionamento dos biofiltros exige um eficiente meio de contato para o crescimento da biomassa bacteriana e suficiente suprimento de ar. O biofiltro é de fácil manutenção, sendo indicado para tratamento de baixas vazões de ar contaminado (LUDUVICE *et al.*, 1997).

Se o leito do biofiltro não é regado, o ar odorante deverá ser umidificado previamente para evitar a secagem do leito orgânico (MCNEVIN, 2000). Por isso, muitos pesquisadores instalam uma coluna umidificadora, por onde passa o ar contaminado, antes da entrada no biofiltro (Figuras 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15).

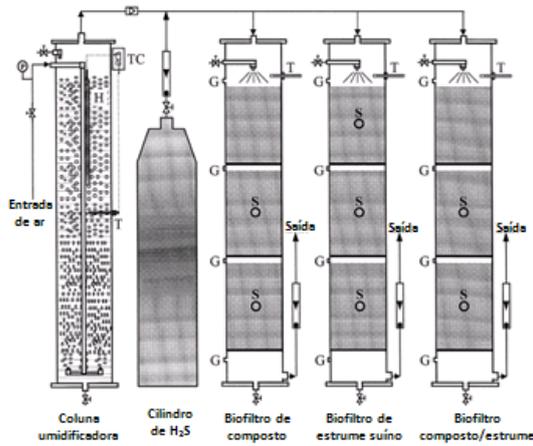


Figura 3.10: Esquema de umidificação utilizado por Wani (1998).

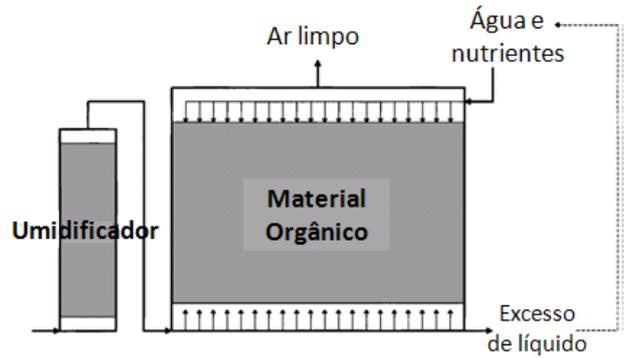


Figura 3.11: Esquema de umidificação utilizado por McNevin (2000).

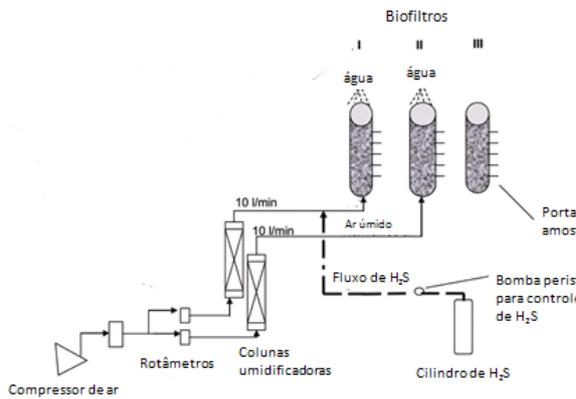


Figura 3.12: Esquema de umidificação utilizado por Morgan-Sagastume (2005).

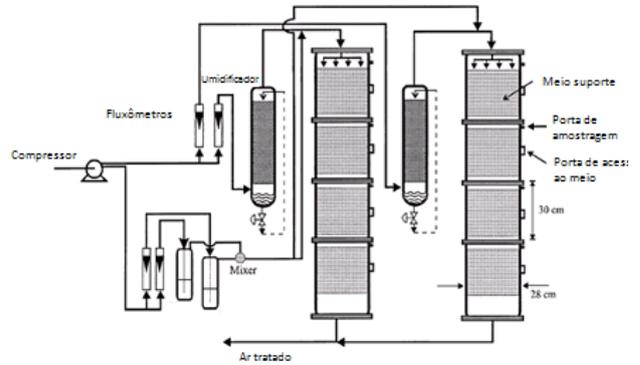


Figura 3.13: Esquema de umidificação utilizado por Mohseni (2000).

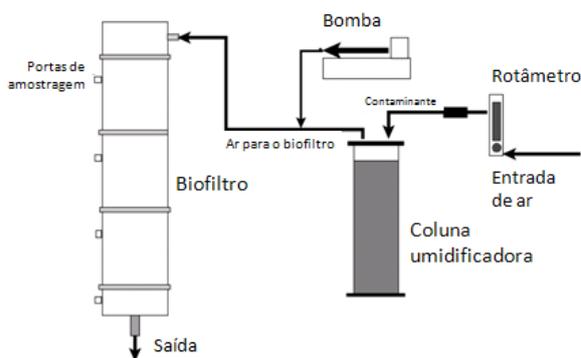


Figura 3.14: Esquema de umidificação utilizado por Otten (2004).

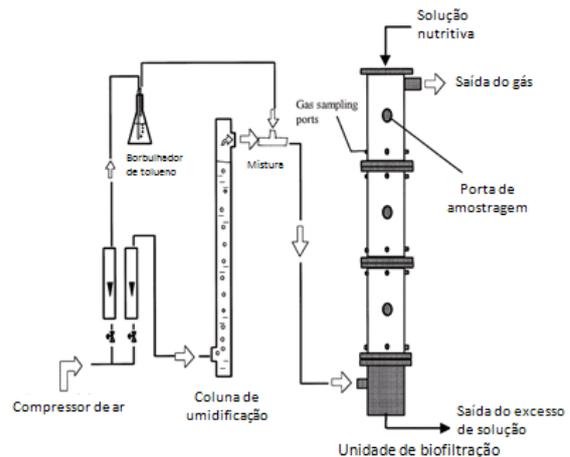


Figura 3.15: Esquema de umidificação utilizado por Delhoménie (2002).

3.7.1 Materiais suportes para os biofiltros

O meio de um biofiltro deve ter como requisitos básicos suficiente porosidade e uniformidade de tamanho das partículas, grande área superficial e habilidade para suportar a microflora. O solo tem sido extremamente usado em biofiltros em todo o mundo. A razão primária é sua disponibilidade, o fato de ele conter matéria orgânica, ser poroso, suportar a população microbológica, etc. O material proveniente de compostagem tem sido usado consideravelmente nos últimos anos porque possui maior diversidade e concentração da população microbológica que o solo. Ademais, o composto possui grande área superficial e alta permeabilidade do ar e da água, com esses fatores e utilizando-se pequenas áreas de filtro pode-se alcançar um nível de controle de odor similar ao solo (ASCE, 1995).

O material filtrante ótimo deve possuir as seguintes características: Alta capacidade de reter umidade para evitar a secagem do leito, o conteúdo de umidade deve estar entre 40 e 60% para sustentar a atividade microbológica requerida; o volume dos poros no filtro deve ser maior que 80% e diâmetro de 60% das partículas deverá ser maior que 4,0 mm, para uma melhor distribuição do gás poluído; haver suficiente quantidade de nutrientes para crescimento ótimo requerido pelos microorganismos; o pH e a temperatura do leito devem ser mantido entre 7-8 e 20-40°C, respectivamente, para promover a oxidação biológica (CHAN, 2005).

3.7.1.1 Solo

Biofiltros de solo são utilizados em estações de tratamento de esgoto nos Estados Unidos desde a década de 60 (CARLSON, 1966). Alguns biofiltros de solo estão em operação ininterrupta por mais de 20 anos na Europa e também nos EUA, enquanto alguns biofiltros de composto têm um tempo de vida útil de até 5 anos (CARLSON, 1966). O solo é um tipo de suporte mais estável físico-quimicamente do que os resíduos de compostagem, e essa característica reduz a probabilidade de compactação do leito (EASTER, 2005).

Dentre as principais vantagens citadas por diversos autores, tem-se o fato de ser o solo um material muito estudado e utilizado, adequado para baixas concentrações de contaminante, ampla disponibilidade e baixo custo (GOVIND, 1999). Com relação às desvantagens, tem-se que o solo está mais propenso a formação de canais e conseqüentemente má distribuição do fluxo de ar, necessita de umidificação, possui baixa capacidade de adsorção, e, se comparado aos resíduos de compostagem, possui menor diversidade microbológica (GOVIND, 1999).

Em estudo realizado por Kikuchi (2000), um biofiltro de solo aplicado ao tratamento de gás proveniente de um fermentador mostrou uma eficiência total de remoção de 99% dos seguintes poluentes: amônia, metilmercaptana, dimetil sulfeto, dimetil disulfeto, trimetil amina e acetaldeído.

Um trabalho desenvolvido por Easter (2005) comparou três diferentes materiais de preenchimento de biofiltro (solo, composto e meio sintético) na remoção de odor, H₂S, mercaptana, carbonil sulfeto e dimetil sulfeto. O biofiltro de solo proporcionou o melhor desempenho ao tratar odor, H₂S, mercaptana e carbonil sulfeto; e uma eficiência média de remoção de H₂S igual a 99% foi alcançada.

3.7.1.2 Bagaço de Cana

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum* spp., é uma das gramíneas mais cultivadas nas regiões tropicais e é utilizada como matéria-prima básica na produção de três importantes produtos agro-industriais: açúcar, aguardente e álcool.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar, sendo responsável por 25% da produção mundial e de seus mais importantes derivados, representados pelos produtos açúcar e álcool. A produção da matéria-prima no Brasil, em 2006 segundo o Ministério da Agricultura, foi de 457,98 milhões de toneladas.

Os produtos manufaturados da cana derivam do caldo extraído do caule. A tecnologia usada para extração do caldo consiste em moendas, que são constituídas

por rolos pesados que rompem, por compressão, as células da cana, extraíndo a maior parte do caldo. Depois desse processo, resta o bagaço.

O bagaço de cana é o maior resíduo da agroindústria brasileira. Só no ano de 2005, segundo o Ministério da Agricultura, a indústria sucroalcooleira gerou 106,47 milhões de toneladas desse resíduo. Ele é, geralmente, descartado e pode ter finalidades diferentes como: matéria-prima para geração de energia por meio da incineração, material de adubação no próprio campo de produção, matéria-prima para produção de celulose, polpas e outros. Ainda assim, o excedente deste resíduo que não é utilizado, vem causando sérios problemas de estocagem e de poluição ambiental.

Vem-se buscando alternativas para a utilização racional desses bagaços. Uma dessas alternativas é a sua utilização como meio suporte para filtros desodorizadores.

Tacla (2004) testou o bagaço de cana como meio suporte para biofiltro. Primeiramente ela tratou o material; lavou, secou e moeu, em seguida inoculou microorganismos a partir de lodo proveniente de uma estação de tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose. Um filtro apenas com o bagaço e água foi montado como teste branco. Os resultados mostraram uma eficiência de remoção do H₂S de 42,95% no biofiltro com lodo e de 88,59% no biofiltro teste.

3.7.1.3 Palha de café

A planta *Coffea* sp tem origem asiática e chegou ao Brasil no século XVIII, desde então seu cultivo, comércio e consumo estão sedimentados na cultura brasileira. A bebida produzida a partir do fruto torrado tornou-se popular em todas as regiões brasileiras.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de café, em 2007 foram 32,6 milhões de sacas (60Kg), o que representa 28,6% da produção mundial, sendo grande parte destinada à exportação. O estado do Espírito Santo é o segundo maior produtor de café, atrás apenas de Minas Gerais.

O beneficiamento do café ainda é feito de forma quase artesanal no Brasil, e esta é uma vantagem no momento da exportação, pois, dessa forma, incorpora-se mais sabor à bebida produzida.

O fruto maduro é colhido e os grãos passam por um processo de secagem, que pode ser feita ao ar livre ou em máquinas, esta etapa objetiva a perda de umidade do grão. Em seguida, procede-se a separação da casca do grão. Nesta etapa – chamada de Pila – ocorre a formação do principal resíduo de todo processo, a palha do café. Daí em diante, ocorrem a torra e a moagem para formação do pó.

A palha de café é um resíduo seco, mas possui alto teor de carbono e nitrogênio – um dos principais elementos para o desenvolvimento de microorganismos. Também é rico em matéria orgânica.

Com o alto teor de nutrientes, a palha de café é muito utilizada como adubo orgânico e é empregada ainda como complemento na alimentação de ruminantes.

3.7.2 Dimensionamento de Biofiltros

O dimensionamento dos biofiltros pode ser realizado com base no tempo de residência do gás no leito, na taxa superficial e na capacidade de eliminação dos constituintes. Os principais parâmetros de dimensionamento dos biofiltros estão resumidos no Quadro 3.7.

Parâmetro	Unidade	Equação
Tempo de detenção aparente	h	$T_{\text{aparente}} = V_t / Q$
Tempo de detenção real	s	$T_{\text{real}} = V_t \times \alpha / Q$
Taxa superficial	$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	$T_s = Q / A$
Carga volumétrica	$\text{mg}/\text{m}^3/\text{h}$	$C_v = Q \times C_0 / V_t$
Eficiência de remoção	%	$E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$

Quadro 3.7- Parâmetros de dimensionamento e avaliação do meio de enchimento dos biofiltros.

Legenda: V_t = volume total do leito (m^3); Q = vazão do fluxo de ar (m^3/h); α = porosidade do meio de enchimento; A = área superficial do leito; C_0 = concentração do poluente na entrada (g/m^3); C_e = concentração do poluente na saída (g/m^3).

Fonte: Antunes e Mano, 2004 - adaptada.

Após avaliação de vários estudos já realizados, Antunes e Mano (2004) selecionaram uma faixa com os valores utilizados dos parâmetros citados no Quadro 3.7(Tabela 3.7).

Tabela 3.7- Parâmetros de dimensionamento de biofiltros – faixa de recomendação.

Parâmetro	Unidade	Biofiltros
Tempo de retenção real	h	30 - 60
Profundidade do meio	m	1 - 1,25
Concentração do poluente na entrada	g/m ³	0,01 - 0,5
Taxa superficial	m ³ /m ² /h	10 -100
Pressão máxima	mm coluna H ₂ O	50 - 100

Fonte: Antunes e Mano, 2004 - adaptada.

Na maioria dos projetos, é utilizada uma instalação experimental para só depois dimensionar os biofiltros em escala real. A Figura 3.16 apresenta um organograma, que permite estimar as dimensões de um biofiltro em escala industrial, a partir de dados de um estudo piloto.

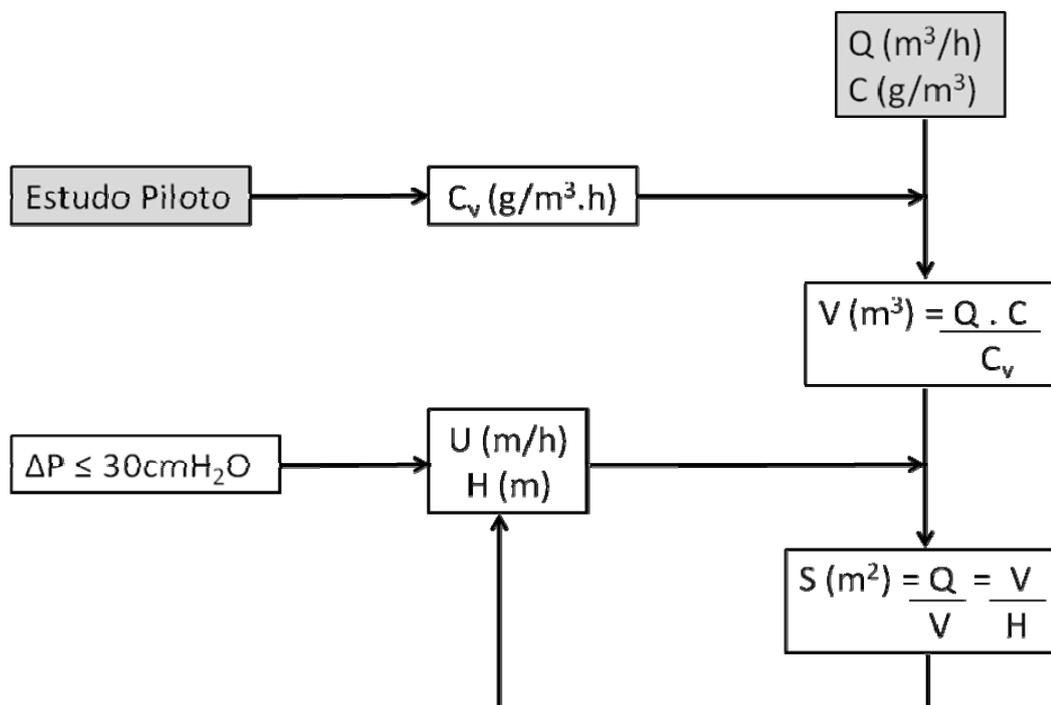


Figura 3.16: Princípio de dimensionamento de unidades de filtração.

Legenda: Q = vazão de ar; C = concentração inicial do poluente; Cv = carga volumétrica; V = volume do leito; S = área do leito; H = altura do leito; U = velocidade de passagem do fluxo de ar.

Fonte: Laplanche, 1999 *apud* Belli Filho et al., 2001.

Para efeito de dimensionamento, normalmente impõe-se a concentração inicial do poluente e a vazão de alimentação do biofiltro. A partir daí determina-se a carga

volumétrica (C_v), que na prática varia de 10 a 100 g/m³.h (Belli Filho *et al.* 2001). Então o volume do biofiltro pode ser encontrado através da Equação 3.20.

$$V = \frac{Q.C}{C_v}$$

Equação 3.20

Belli Filho *et al.* (2001) recomendam que o tempo de retenção esteja entre 5-950 (s) e que a velocidade (U) esteja entre 30-500 (m/.h).

Um sistema de biofiltração pode ser operado abaixo de sua capacidade máxima para alcançar uma maior eficiência de remoção do poluente. Esta capacidade de carga máxima de H₂S é específica de determinado meio suporte, dependendo de características tais como superfície específica, composição química, etc. (Yang e Allen, 1994). Se o tempo de permanência é muito grande, então, a capacidade máxima de eliminação do biofiltro não será atingida (McNevin, 2000).

4. Material e Métodos

4.1 Generalidades

A parte experimental desta pesquisa foi desenvolvida na Estação de Tratamento de Esgoto Experimental da Universidade Federal do Espírito Santo, localizada no Campus de Goiabeiras, na região da Grande Vitória – ES. Os trabalhos ocorreram no período entre fevereiro de 2007 e fevereiro de 2008, e as análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento (LabSan) da UFES.

4.2 Estação de Tratamento de Esgoto Experimental da UFES

A ETE – UFES realiza o tratamento de esgoto sanitário de origem doméstica, proveniente do Bairro Jardim da Penha, vizinho ao Campus Universitário. O esgoto é proveniente de uma estação elevatória da Companhia Espírito Santense de Saneamento – CESAN, sendo recalcado para a elevatória da ETE – UFES por meio de uma bomba submersa à vazão média de 1,0 L/s (Figura 4.1).



Figura 4.1: Estação de Tratamento de Esgoto da UFES.

O sistema de pré-tratamento da ETE – UFES é composto por uma peneira estática, dois dispositivos de remoção de gordura e um gradeamento, localizados a montante da estação elevatória, de onde o esgoto é bombeado para três processos de tratamento:

- 1) reator anaeróbio de manta de lodo (UASB¹),
- 2) filtros biológicos aerados submersos (FBAS),
- 3) decantador (DEC).

O esgoto armazenado na estação elevatória é conduzido, através de uma bomba submersível, a uma caixa de alimentação localizada na parte superior do UASB, sendo posteriormente encaminhado ao UASB. O efluente do UASB segue para o FBAS e posteriormente para o decantador.

A ETE – UFES foi projetada para tratar esgotos de uma população composta de aproximadamente 1.000 habitantes. O esgoto bruto aí tratado é exclusivamente doméstico, cujas características médias atuais estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Características médias do esgoto afluente a ETE-UFES.

Parâmetros	pH	Turbidez (NTU)	DQO (mgO ₂ /L)	Sulfeto (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Sólidos Totais (mg/L)
n	10	11	6	3	3	6
Média	7,35	152,6	609,6	12,1	3,2	703,0
Des. Pad.	0,52	46,4	278,2	1,5	1,2	214,0

4.3 Plano Experimental

A pesquisa foi desenvolvida em duas fases, sendo a primeira um estudo da taxa de emissão na Estação Elevatória (EE) e a outra o monitoramento de biofiltros tratando a atmosfera da EE.

A pesquisa foi desenvolvida na EE por essa ser uma das unidades com maior emissão de gases odorantes, e pelo fato desses tanques serem, freqüentemente,

¹ Do inglês: Upflow Anaerobic Sludge Blanket

instalados em regiões urbanas. Nas grandes cidades as estações elevatórias funcionam como pontos de interceptação entre a rede de coleta e a estação de tratamento de esgoto.

O estudo dos biofiltros foi dividido em quatro etapas, que se distinguiram pela presença/ausência de coluna umidificadora associada ao biofiltro e pelas condições operacionais. A Tabela 4.2 resume o plano experimental desta pesquisa.

Tabela 4.2- Resumo do plano experimental.

Fase 1				
Monitoramento da taxa de emissão do H ₂ S na estação elevatória				
Fase 2				
Monitoramento dos biofiltros em etapas				
Etapa	Presença de Coluna Umidificadora	C_v média (gH₂S/m³.d)	T_r (s)	
I	-	1,07	37,68	
II	X	1,2	37,68	
III	X	0,73	25,12	
IV	X	4,04	12,56	

Legenda: C_v = carga volumétrica de H₂S aplicada; T_r = tempo de detenção aparente no leito.

A fim de avaliar o desempenho dos materiais sobre diferentes condições operacionais, a altura da parte orgânica do leito do biofiltro foi variável (120, 80 e 40cm) nas diferentes etapas. Ao final de cada etapa fez-se uma média dos dados de concentração do H₂S na entrada, para então determinar a carga média aplicada nas distintas etapas.

Paralelamente ao monitoramento dos biofiltros foram feitas análises que permitissem estimar a taxa de emissão de H₂S na EE através de um modelo matemático e compará-la com as observações. Este pequeno estudo, que está descrito no item 4.4.2, foi possível porque a pesquisa já possuía toda estrutura necessária para tal.

4.4 Monitoramento da Taxa de Emissão do H₂S

4.4.1 Monitoramento Empírico

A medição da taxa de emissão do ácido sulfídrico fez-se necessária para quantificar a concentração do poluente na atmosfera a ser filtrada. A técnica usada foi a de

Câmara de Fluxo, descrita pela Environmental Protection Agency-EPA (KLENBUSCH, 1986), que tem sido utilizada por pesquisadores para medir emissão de enxofre, nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.

A metodologia citada requer a construção de uma câmara ou abóboda para amostrar emissões gasosas provenientes de uma área superficial definida. Um fluxo de ar para varredura é adicionado seco e limpo à câmara em taxa fixa e controlada, a concentração do poluente é então medida na única saída existente na área vedada (Figura 4.2).

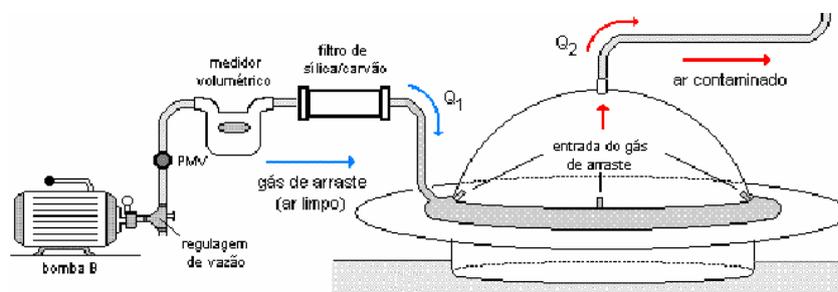


Figura 4.2: Esquema básico da metodologia da Câmara de fluxo.
Fonte: Lisboa (2005)-adaptada.

O início da amostragem propriamente dita dá-se apenas após um período de homogeneização da mistura no interior da campânula, o cálculo do tempo morto é dado pela equação 4.1. Ainda segundo a metodologia o tempo necessário à homogeneização do meio (tempo para o sistema atingir um estado estacionário dentro da câmara) é dado por $4t$.

$$t = \frac{V_{in}}{Q} \quad \text{Equação. 4.1}$$

Onde,

t = tempo de homogeneização (s),

V_{in} = volume interno da câmara (m^3),

Q = vazão do ar de arraste (m^3/s).

A taxa de emissão é dada pela equação abaixo (Eq. 4.2):

$$E_i = \frac{Y_i Q}{A} \quad \text{Equação. 4.2}$$

Onde,

E_i = taxa de emissão do componente i ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$),

Y_i = concentração do componente i medida na saída (mg/m^3),

A = área da superfície emissora dos gases odorantes (m^2).

Recomenda-se medir a concentração do poluente que está sendo estudado, na saída da câmara por precipitação em cloreto de mercúrio ou por sensor digital próprio para o gás a ser analisado.

Para realização desta etapa, a estação elevatória foi enclausurada por uma estrutura construída com colunas de 1 ½" de aço e lona plástica transparente de 0,5 μm , como mostra a Figura 4.3. A elevatória tem 2,95m de diâmetro e as colunas estão dispostas a uma distância de 0,5m da estação com uma altura de 1,8m, cobrindo uma área superficial de 15,6 m^2 . O teto constitui-se de dois arcos cruzados de 0,7m de altura proporcionando um volume aproximado de 18 m^3 .



Figura 4.3: Câmara de fluxo construída sobre a elevatória.

Um compressor da marca Schulz proporcionou o ar de varredura que seguia para filtros de carvão, a fim de eliminar interferentes. Em seguida o ar era levado até a área vedada através de uma mangueira cristal trançada de ½".

Após entrada na câmara, a mangueira possuía 4 furos para dispersão homogênea do ar do compressor com o biogás liberado pelo esgoto dentro da elevatória.

- Cálculo do tempo de amostragem

$$t = 4 \left(\frac{18m^3}{5m^3h} \right) \longrightarrow t = 4(3,6) \longrightarrow t = 14,4h$$

Após o período de homogeneização a concentração de H₂S foi avaliada na saída da câmara, feita de um tubo de ¾" (Figura 4.4), por um medidor portátil de H₂S com faixa de medição de 0-1000 partes por bilhão (ppb) (Figura 4.5). O medidor utilizado era da marca Interscan, serie 4000, com calibração para faixa de 0-500ppb.



Figura 4.4: Saída da câmara.



Figura 4.5: Medidor portátil de H₂S.

Este estudo compreendeu um período do mês de março e de abril de 2007.

4.4.2 Avaliação da Taxa de Emissão de H₂S na EE Observada e Estimada pelo Modelo GPC

Para estimar a taxa de emissão através do modelo GPC são necessários dados do esgoto líquido, por isso foram feitas análises no afluente, esses parâmetros estão citados no Quadro 4.1.

Parâmetro	Metodologia
Temperatura	Termômetro de mercúrio
Vazão de chegada do esgoto	Volumetria
Concentração de H ₂ S dissolvido	Método iodométrico, APHA 1995.

Quadro 4.1- Parâmetros analisados no esgoto e suas respectivas metodologias.

O cálculo da taxa de emissão observada foi feito levando-se em consideração que o sistema funcionou como uma câmara de fluxo, onde foram feitas medidas da concentração do H₂S na fase gasosa e esta concentração era diluída pelo fluxo de

ar promovido pelo compressor dos biofiltros. O fluxo de ar proporcionado pelo compressor foi considerado como o ar de varredura.

A partir disso, utilizou-se a equação 4.2 para calcular a taxa de emissão observada, a vazão do ar de diluição considerada neste cálculo foi de 45L/min, ou seja, a vazão necessária para alimentar os três biofiltros e que circulava na câmara. Deve-se ressaltar que este valor foi considerado porque o compressor trabalhou a maior parte do tempo ligado, compensando a perda de ar para o sistema.

Outro ponto relevante é que a taxa de emissão observada e estimada foram calculadas para a unidade – Estação Elevatória – considerando todo o tanque, então o valor de emissão encontrado não se refere a uma área, mas a uma etapa da ETE. Sendo assim, não se acrescentou, nos cálculos feitos com a equação 4.2, o valor da área da EE.

4.5 Monitoramento dos Biofiltros

Para esta fase foram construídos três biofiltros para tratar a atmosfera em torno da estação elevatória. O dimensionamento dos biofiltros foi feito a partir dos dados de concentração do H₂S obtidos no monitoramento da taxa de emissão. Os parâmetros de carga volumétrica e taxa superficial estão dentro da faixa recomendada pela literatura, enquanto o tempo de detenção real e a altura do leito foram avaliados sob condições extremas.

Nas duas etapas realizadas, o ar foi captado da câmara construída sobre a elevatória com o auxílio de um compressor, a partir daí o fluxo de ar foi distribuído igualmente para a entrada dos três filtros. O compressor utilizado era da marca Schulz, e reservatório de 60L.

Os biofiltros eram do tipo aberto e constituídos de coluna de PVC com 1,5m de altura e 100mm de diâmetro, conforme esquematizado na Figura 4.6.

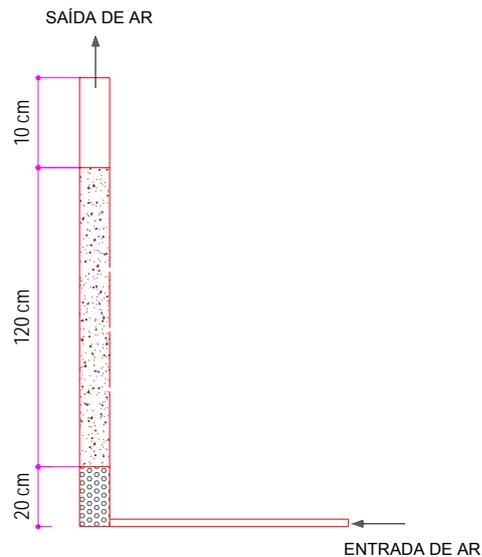


Figura 4.6: Esquema do biofiltro.

Já o leito possuía uma parte orgânica e uma base de 20cm de “brita 0” que proporcionava uma maior distribuição do fluxo de ar. O conjunto com os três biofiltros recebeu uma cobertura de proteção, evitando assim que os leitos recebessem água da chuva.

A fim de assegurar a vazão de entrada em cada filtro foram instalados fluxômetros da marca White Martins com capacidade de medição de 0-15L/min.

A avaliação do desempenho dos biofiltros foi obtida a partir da análise da concentração de H_2S na entrada e na saída dos três filtros com auxílio de um sensor portátil, em nível de ppb (partes por bilhão). A medição da concentração de H_2S era feita diariamente no mesmo horário, entre 14 e 15h. Também foram observados os dados climatológicos de temperatura e umidade relativa do ar.

Como o compressor é feito de material ferroso, considerou-se a hipótese de que o ácido sulfídrico sofresse oxidação ao passar pelo equipamento. Ocorrendo tal evento, a concentração do H_2S na câmara seria diferente daquela observada na entrada dos biofiltros. Com base nessa hipótese, as medições de entrada nos biofiltros foram feitas após a passagem do fluxo de ar por dentro do compressor.

Os materiais orgânicos que compuseram os leitos filtrantes foram (Figura 4.7):

- Solo de horta
- Bagaço de cana
- Palha de café + Lodo de esgoto



a) Solo de Horta



b) Bagaço de cana



c) Palha de café

Figura 4.7: Materiais orgânicos utilizados como leitos filtrantes.

Não houve qualquer custo para adquirir os materiais orgânicos. O solo foi doado por um morador de Vitória que cultiva uma horta em sua residência, o bagaço de cana foi cedido por um comerciante de caldos e a palha de café foi fornecida por um produtor rural do interior do estado. O lodo adicionado à palha de café proveu de um Reator Anaeróbio Compartimentado (RAC) e foi desaguado por 24h em “bag”.

O lodo foi adicionado à palha de café com o intuito de enriquecer este material com microorganismos, nutrientes e também aumentar sua umidade. Pode-se dizer então que o lodo funcionou como um inóculo para a palha.

Uma caracterização prévia dos diferentes materiais foi feita sob os parâmetros de: pH, umidade, teor de matéria orgânica, granulometria, carbono orgânico, nitrogênio total, macro e micro elementos. O Quadro 4.2 informa as metodologias seguidas para realização deste ensaio.

Análise	Metodologia
pH	Método Potenciométrico ¹
Teor de sólidos	NBR 6457/86
Teor de matéria orgânica	NBR 13600/96
Porosidade	Volumetria ²
Granulometria	NBR 7181/84
Carbono orgânico	Segundo Ministério da Agricultura ³
Nitrogênio total	Segundo Ministério da Agricultura ³

Quadro 4.2- Metodologias utilizadas na caracterização dos leitos filtrantes.

Legenda: 1- Vettori (1969), 2- Descrição da metodologia no anexo B, 3- Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organominerais e Corretivos (2006).

Após avaliar a caracterização dos materiais, decidiu-se utilizar o solo e a palha de café na forma física em se encontravam, quanto ao bagaço este foi picado para aumentar sua área superficial. Ao final de cada monitoramento os materiais foram avaliados novamente sob os mesmos parâmetros para observar as alterações provocadas pela passagem do ar.

Uma análise prévia do teor de macro e micronutrientes nos materiais foi realizada com o apoio do Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural.

Os valores médios de carga volumétrica aplicada (C_v), apresentados nos quatro monitoramentos dos biofiltros, foram calculados ao final de cada etapa a partir das concentrações de entrada observadas no referente período.

4.6 Etapa I (Sem coluna umidificadora, $C_v= 1,07\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3.\text{d}$, $T_r= 37,68\text{s}$)

4.6.1 Aparato Experimental

O sistema foi composto pelo compressor e os três biofiltros sem coluna umidificadora. Um esquema do sistema desodorizador é mostrado na Figura 4.8, e fotografias do sistema no local são mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10.

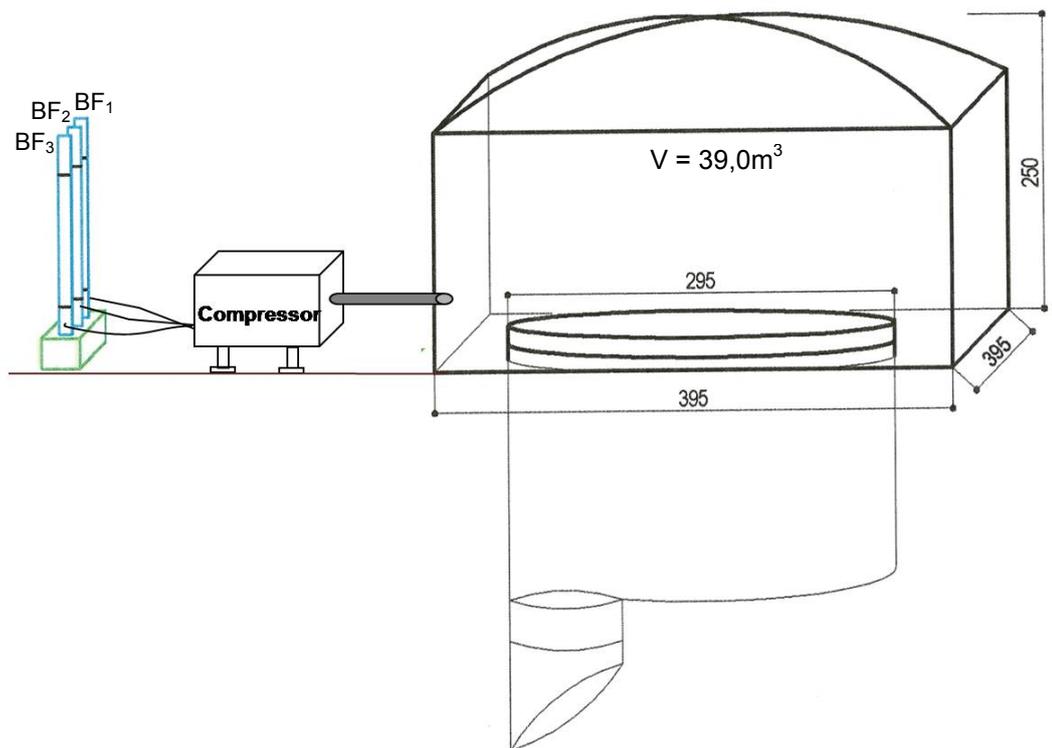


Figura 4.8: Esquema do sistema desodorizador - etapa I.
Legenda: BF₁ = biofiltro de solo, BF₂ = biofiltro de cana, BF₃ = biofiltro de café.



Figura 4.9: Fotografia do compressor conectado a câmara.



Figura 4.10: Fotografia dos biofiltros.

Os parâmetros de funcionamento dos biofiltros são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Parâmetros de funcionamento dos biofiltros - etapa I.

Parâmetro	Valor
Taxa Superficial	114,6 m ³ /m ² .h
Carga volumétrica média ¹	1,2 gH ₂ S/m ³ .d
Volume do leito orgânico	9,42 L
Volume total do leito	10,99L
Vazão	15 L/min
T _{aparente} ² no leito orgânico	37,7 s
T _{aparente} ² no leito total	44,0 s

1- Calculada a partir da concentração média de entrada do H₂S, 2- Tempo de detenção aparente.

4.6.2 Monitoramento

O monitoramento aconteceu no mês de agosto de 2007 e teve duração de 23 dias. As análises realizadas foram as de concentração de H₂S na entrada e na saída, de temperatura e umidade relativa do ar.

A quantidade de material orgânico gasto para composição dos leitos dos biofiltros encontra-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Quantidade de material utilizada na montagem dos biofiltros - etapa I.

Solo de horta	Bagaço de cana	Palha de café + lodo
8,6Kg	1,67Kg	1,5Kg + 600ml

Ao final desta etapa avaliaram-se os materiais filtrantes segundo os parâmetros de pH e umidade.

4.7 Etapa II (Com coluna umidificadora, C_v= 1,2gH₂S/m³.d, T_r= 37,68s)

4.7.1 Aparato Experimental

O sistema foi composto pelo compressor, três colunas umidificadoras e três biofiltros, o conjunto completo está esquematizado na Figura 4.11.

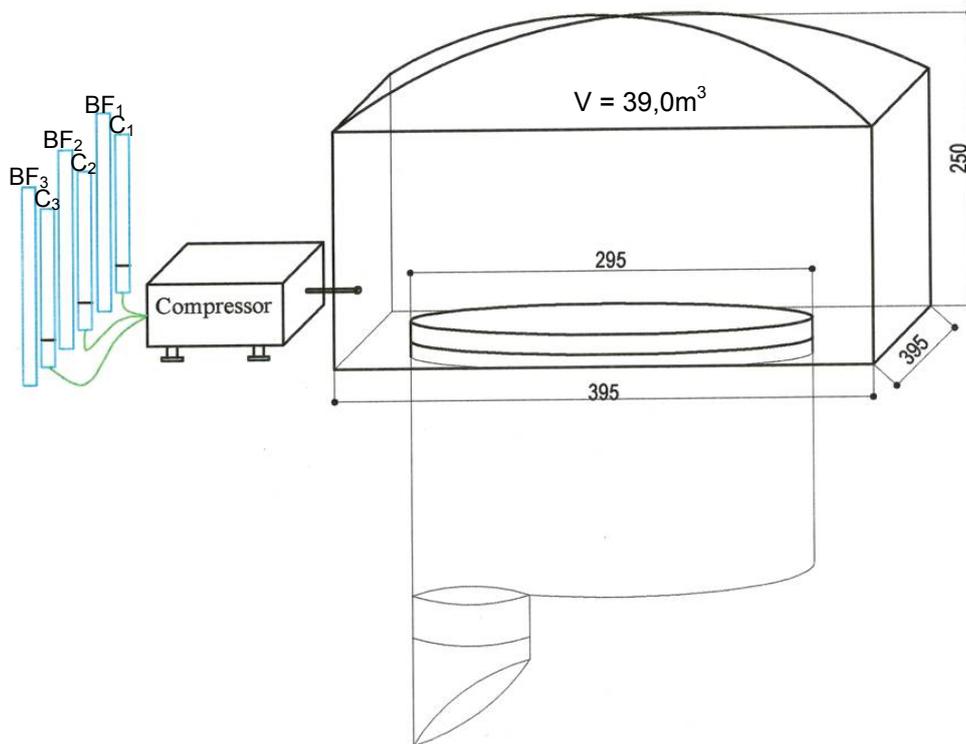


Figura 4.11: Esquema do sistema desodorizador - etapa II.
 Legenda: BF = biofiltro; C = coluna umificadora.

Dessa forma, o sistema compõe-se de três unidades experimentais (Figura 4.12), o esquema detalhado de uma das unidades é mostrado na Figura 4.13 – as setas indicam o caminho do fluxo de ar.

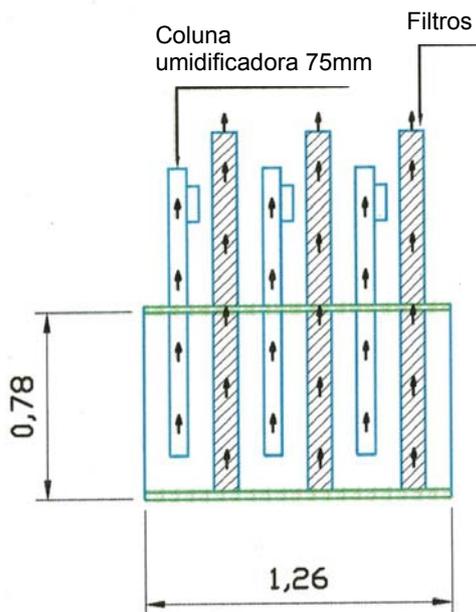


Figura 4.12: O sistema desodorizador coluna umificadora + biofiltro – três unidades.

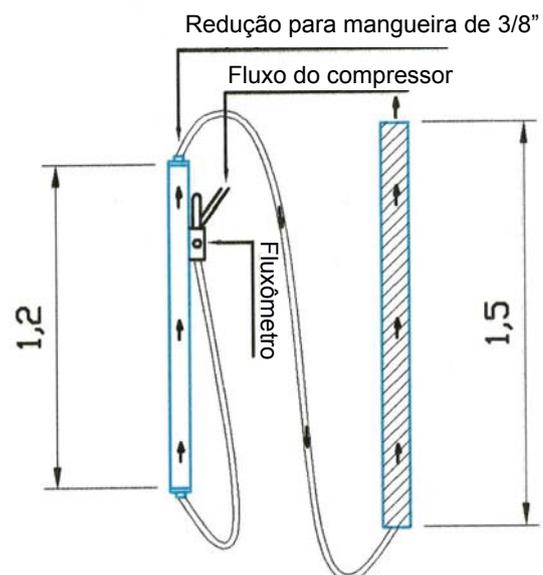


Figura 4.13: O sistema desodorizador coluna umificadora + biofiltro – detalhe.

O compressor e os biofiltros utilizados são os mesmos descritos na primeira etapa.

As colunas umificadoras são compostas por um tubo de PVC com 75mm de diâmetro e 1,2m de altura. O líquido contido nas colunas umificadoras era água da rede de distribuição a um pH corrigido para 9,0. Essa foi uma medida adotada a fim de diminuir a acidez do fluxo de ar e, conseqüentemente, aumentar o tempo de vida do leito orgânico. Uma fotografia do sistema completo é mostrada na Figura 4.14.



Figura 4.14: Fotografia do sistema desodorizador coluna umidificadora + biofiltro.

O sistema de umidificação por coluna de água é um sistema simples de implementação e não requer manutenção, por isso esse mecanismo foi escolhido para compor este trabalho.

Os parâmetros de funcionamento dos biofiltros são idênticos aos apresentados na etapa I (Tabela 4.2); com exceção da carga volumétrica média aplicada, que foi de $1,2 \text{ gH}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{d}$.

4.7.2 Monitoramento

O monitoramento aconteceu por um período de 38 dias entre os meses de setembro e outubro 2007. Além das medições de H_2S e dos dados climatológicos também

foram realizadas duas análises cromatográficas do ar na entrada e nas três saídas dos filtros.

A influência das colunas umidificadoras foi estudada através da observação da concentração do H₂S na entrada na saída das colunas. Este monitoramento foi realizado paralelamente ao monitoramento dos biofiltros, com medições diárias.

A quantidade de material orgânico gasto para composição dos leitos dos biofiltros encontra-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Quantidade de material utilizado na montagem dos biofiltros - etapa II.

Solo de horta	Bagaço de cana	Palha de café + lodo
9,75Kg	1,9Kg	1,9Kg + 400ml

Durante a etapa I foi observado o desenvolvimento de colônias fúngicas no leito de palha de café, por isso a quantidade de lodo utilizada para compor o leito da etapa II foi menor.

Amostras de ar na entrada e nas saídas dos filtros foram recolhidas para análise cromatográfica. A coleta foi realizada na primeira e na segunda semanas do monitoramento. Com o auxílio de seringas as amostras foram bombeadas para “tedlar bags” e acondicionadas em caixa de isopor e imediatamente as bolsas foram encaminhadas ao Laboratório de Coqueria da Arcelor Mittal, onde foram analisadas com um cromatógrafo de fase gasosa HP 6890.

4.8 Etapa III (Com coluna umidificadora, $C_v = 0,73\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3.\text{d}$, $T_r = 25,12\text{s}$)

4.8.1 Aparato Experimental

O sistema utilizado nesta etapa é o mesmo descrito na seção 4.5.1. O objetivo desta etapa foi de avaliar o desempenho dos biofiltros sob um tempo de detenção menor,

e para isso a quantidade de material orgânico utilizado foi reduzida a uma altura de 80cm.

Com alteração na altura do leito orgânico houve modificação de alguns dos parâmetros de funcionamento dos biofiltros, que podem ser visualizados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6- Parâmetros de funcionamento dos biofiltros - etapa III.

Parâmetro	Valor
Taxa Superficial	114,6 m ³ /m ² .h
Carga volumétrica média ¹	0,73 gH ₂ S/m ³ .d
Volume do leito orgânico	6,28 L
Volume total do leito	7,87 L
Vazão	15 L/min
T _{aparente} ² no leito orgânico	25,12 s
T _{aparente} ² no leito total	31,4 s

1- Calculada a partir da concentração média de entrada do H₂S, 2- Tempo de detenção aparente.

4.8.2 Monitoramento

O monitoramento aconteceu por um período de 38 dias entre os meses de dezembro/2007 e janeiro/2008.

Não houve troca dos leitos, apenas retirada dos materiais colocados na montagem inicial da etapa II.

As análises realizadas nesta ocasião foram as de concentração do ácido sulfídrico, temperatura e umidade relativa do ar.

4.9 Etapa IV (Com coluna umidificadora, C_v= 4,04gH₂S/m³.d, T_r= 12,56s)

4.9.1 Aparato Experimental

O objetivo deste monitoramento foi de aumentar a carga de poluente recebida pelos três leitos, e, para isso, a quantidade de material orgânico utilizado foi novamente

reduzida, agora para uma altura de 40cm. Não houve troca dos leitos, apenas retirada dos resíduos colocados na montagem inicial da etapa II. Os parâmetros de funcionamento dos biofiltros nesta etapa são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7- Parâmetros de funcionamento dos biofiltros – etapa IV.

Parâmetro	Valor
Taxa Superficial	114,6m ³ /m ² .h
Carga volumétrica Média ¹	4,04 gH ₂ S/m ³ .d
Volume do leito orgânico	3,14 L
Volume total do leito	4,71 L
Vazão	15 L/min
T _{aparente} ² no leito orgânico	12,56 s
T _{aparente} ² no leito total	18,84 s

1- Calculada a partir da concentração média de entrada do H₂S, 2- Tempo de detenção aparente.

4.9.2 Monitoramento

O monitoramento aconteceu por um período de 20 dias entre os meses de janeiro e fevereiro de 2008.

Analisou-se a concentração do ácido sulfídrico, a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar.

4.10 Análise dos Resultados

A análise dos resultados foi realizada utilizando planilhas do Excel e programas de estatística: SPSS 8.0 e Minitab.

Para uma análise descritiva foi necessário um resumo dos dados realizado por meio de medidas de tendência central (média e mediana) e medidas de variabilidade (variância e desvio padrão), bem como por meio de gráficos que mostrem de forma clara, com visualização imediata, os resultados da amostra. As estatísticas descritivas, que permitem a análise exploratória dos dados são detalhadas no Quadro 4.3.

Tipo	Estatística
Caracterização da amostra	Número de dados (n)
Medida de tendência central	Média (*)
Medidas de variação	Valor Mínimo
	Valor Máximo
	Desvio Padrão (**)
	Coefficiente de variação (***)

Quadro 4.3- Estatísticas básicas de uma amostra.

Fonte: Von Sperling, 2005.

(*) Média (\bar{x}) – medida de tendência central, pois representa os fenômenos pelos seus valores médios, em torno dos quais tendem a concentrar-se os dados.

(**) Desvio padrão (DP) – medida da dispersão ou o grau de concentração dos valores em torno da média, ou seja, de cada valor em relação à média dos dados.

(***) Coeficiente de variação (CV) – medida relativa de dispersão. Utilizada para a comparação em termos relativos do grau de concentração em torno da média de séries distintas.

A interpretação dos dados pode ser facilitada através da análise visual de gráficos. Foram utilizados, na análise exploratória de dados quantitativos, os gráficos de linha, “box-plot”, gráficos de média e dispersão. O gráfico de caixas (“box-plot”) é utilizado para permitir uma visualização da tendência central e da variabilidade dos dados de uma amostra (Figura 4.15), enquanto que os gráficos de dispersão relacionam os valores de uma variável aos valores de outra variável, sendo bastante útil para analisar a relação entre duas variáveis (VON SPERLING, 2005).

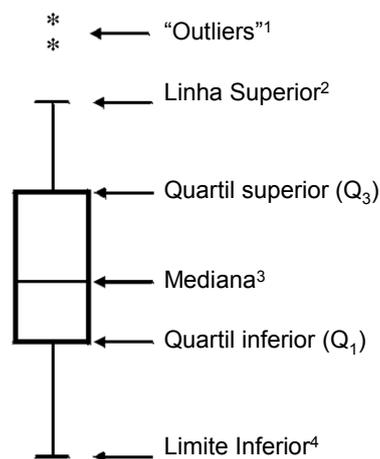


Figura 4.15: Gráfico de “box plot”.

Legenda: 1- valores altamente discrepantes, 2- valores acima dessa linha são considerados discrepantes, 3- divide os dados ao meio, 4- valores abaixo dessa linha são considerados discrepantes.

Em seguida foram calculados os testes ANOVA e Tukey, com o objetivo de comparar os resultados da eficiência das três unidades experimentais. Para todos os testes realizados, o nível de significância adotado foi de 5%.

5. Resultados e Discussão

5.1 Monitoramento da Taxa de Emissão de H₂S na EE

5.1.1 Monitoramento Empírico

Um gráfico com a série histórica das temperaturas (máxima e mínima) dentro do câmara no período referente a este monitoramento, é apresentado na Figura 5.1.

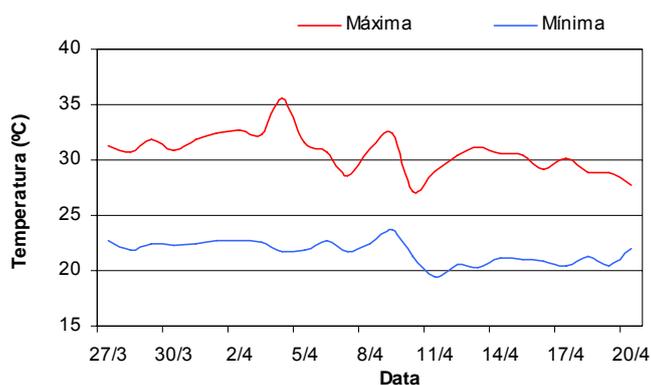


Figura 5.1: Série histórica da temperatura dentro da câmara.

As médias das temperaturas do ambiente, da câmara e do esgoto no período do monitoramento encontram-se na Tabela 5.1. As altas temperaturas devem-se ao fato de o estudo ter sido realizado, em parte, no período do verão.

Tabela 5.1- Resumo das temperaturas dentro da câmara.

Temperaturas Médias (°C)			
Câmara	Máxima	Mínima	Esgoto
29,4	30,7	21,7	29,5

Os dados obtidos no monitoramento da taxa de emissão da elevatória são apresentados na Figura 5.2.

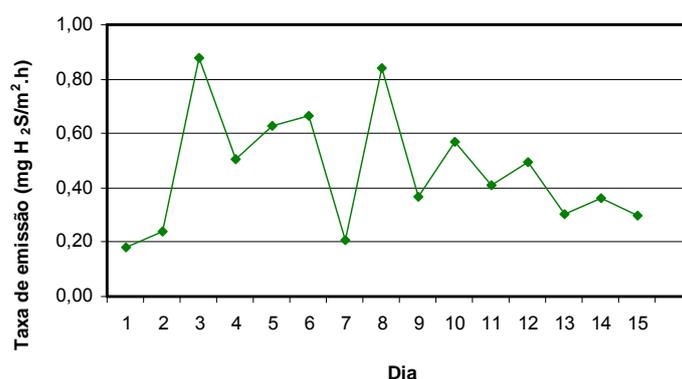


Figura 5.2: Medidas da Taxa de emissão de H₂S.

O comportamento aleatório do gráfico evidencia como a taxa de emissão é influenciada por aspectos como temperatura, vazão de chegada do esgoto e pluviosidade. Os valores encontrados não foram mais altos porque a estação elevatória estava funcionando com uma vazão baixa, de aproximadamente 0,1L/s.

As variáveis estatísticas obtidas a partir dos dados do monitoramento da fase gasosa encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Estatística descritiva dos dados do monitoramento da taxa de emissão de H₂S.

Número Amostral	Média (mg/m ² .h)	Máximo (mg/m ² .h)	Mínimo (mg/m ² .h)	Variância	Desvio Padrão
15	0,6	0,88	0,06	0,09	0,31

Um levantamento de outros estudos foi feito para melhor visualização dos dados desta pesquisa (Tabela 5.3).

Tabela 5.3- Relação da taxa de emissão de H₂S com outros autores.

Exemplo	Taxa de emissão	Concentração H ₂ S	Observação	Referência
1	-----	8,28mg/m ³	ETE 250.000m ³ /dia	Al-Shammiri, 2004.
2	7,16 mg/m ² .h	0,2 mg/m ³	Lagoa de estabilização	Belli Filho, 2001.
3	10,95µg/m ² .h	-----	Lagoa com efluente petroquímico	Lisboa , 2005
4	-----	1 a 3 mg/m ³	Elevatória	Antunes, 2004.
5	0,6 mg/m ² .h	0,57mg/m ³	Elevatória (Q= 0,1L/s)	Esta pesquisa

Os resultados obtidos por esta pesquisa são, comparativamente, menores que os encontrados por outros estudiosos. Contudo, estes resultados são condizentes com o tamanho da unidade estudada – elevatória de uma ETE compacta para pequenas comunidades.

5.1.2 Avaliação da Taxa de Emissão de H₂S na EE Observada e Estimada pelo Modelo GPC

Os resultados obtidos nas observações feitas na atmosfera da elevatória, bem como os calculados pelo modelo GPC foram plotados em gráfico e podem ser visualizados na Figura 5.3. Os resultados na íntegra para construção deste gráfico podem ser visualizados no Anexo C.

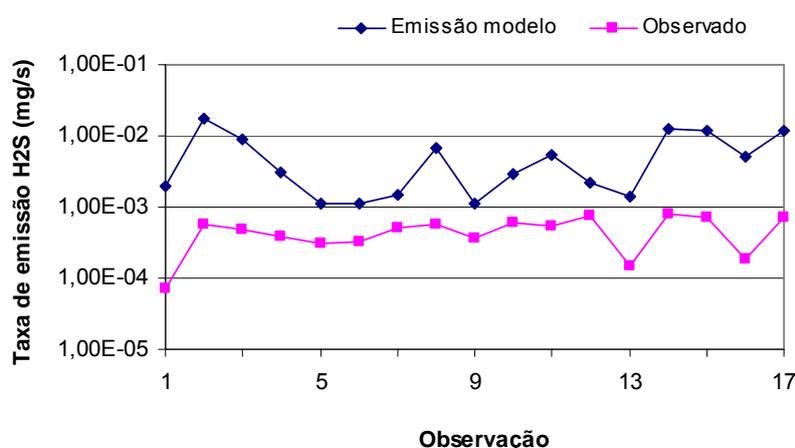


Figura 5.3: Taxa de emissão de H₂S observada e estimada pelo GPC.

Avaliando o comportamento das duas seqüências representadas no gráfico é possível verificar que o valor estimado pelo GPC acompanha, aproximadamente, a tendência do valor observado, com uma diferença de fator de 10 entre elas.

Pode-se inferir também que os valores estimados pelo modelo de Gostelow *et al.* (2001) ficam mais próximos dos valores observados quando a taxa de emissão é mais baixa. A Tabela 5.4 traz a estatística descrita deste estudo.

	n	Média	Máximo	Mínimo	Desv. Padrão
Observado	17	0,00048	0,0177	0,00113	0,0051
Estimado	17	0,00568	0,0008	0,00007	0,00022

Um estudo realizado por Soszynski (1997) comparou a taxa de emissão de dois pontos de ETE com a estimativa de três modelos matemáticos. Os pontos estudados

foram a caixa de areia e tanque de aeração, já os modelos matemáticos utilizados foram WATER 8, BASTE e TOXCHEM +.

A Tabela 5.5 mostra o erro percentual encontrado entre a emissão observada e estimada no estudo de Soszynski (1997).

Tabela 5.5- Erro percentual em estudo de Soszynski (1997).

	Caixa de Areia			Tanque de aeração		
	BASTE	TOXCHEM +	WATER 8	BASTE	TOXCHEM +	WATER 8
Estação A						
Média	-10,8	-17,4	1.386	-23,0	11,9	22,7
Estação B						
Média	85,6	56,1	3.575	69,1	-74,0	-46,7

Erro relativo percentual = $[\text{modelado-medido}/\text{medido}] \times 100$.

As estimativas dos modelos BASTE e TOXCHEM+ são semelhantes às medidas diretas, enquanto a taxa de emissão predita pelo modelo WATER 8 são muito maiores que as medidas diretas.

Com o intuito de relacionar os resultados deste trabalho com os de Soszynski também se calculou o erro percentual relativo entre os dados observados e medidos. O valor encontrado foi de 1151 utilizando-se cada dado e 1092 utilizando-se as médias do observado e do estimado.

Pode-se verificar que o modelo utilizado nesta pesquisa superestimou a taxa de emissão na estação elevatória, mas apresentou um erro relativo menor que o encontrado por outros pesquisadores com outros modelos. Assim sendo, o modelo GPC pode ser uma ferramenta útil e prática para estimar a taxa de emissão dependendo do propósito a ser alcançado, pois considera-se o erro encontrado muito elevado.

Para esta pesquisa a aplicação do modelo GPC não teve como objetivo a modelagem em si, mas a avaliação da resposta do mesmo sob o aspecto gasoso. Em estudo feito por Sá (2004) na ETE-UFES com o H₂S na fase líquida, o GPC foi o

modelo que apresentou a melhor estimativa, por isso ele foi escolhido neste trabalho.

Há de se ressaltar que este tipo de estudo, com a utilização da metodologia de câmara de fluxo na avaliação da taxa de emissão, é feito pela primeira vez pelo grupo de pesquisa da UFES e que outros trabalhos deste tipo já estão previstos.

5.2 Caracterização dos leitos filtrantes

5.2.1 Caracterização Física

Os resultados das características físicas dos materiais escolhidos por este trabalho estão na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Caracterização física dos materiais filtrantes.

Amostra	Sólidos (%)	P (%)
Solo	81,14	47
Bagaço de Cana	49,86	85
Lodo + palha de café	85,78	97

Lengenda: P=porosidade.

Os valores encontrados por esta pesquisa indicam que os materiais selecionados possuem as características físicas necessárias para serem aplicadas como leito filtrante de biofiltro desodorizador. A Tabela 5.7 com as características recomendadas ou encontradas por outros pesquisadores é apresentada para verificação do potencial dos materiais filtrantes.

Tabela 5.7 - Características físicas recomendadas ou encontradas por outros pesquisadores.

Exemplo	Material	Sólidos (%)	P (%)	Referência
1	"Ideal"	50 ± 15	>80	Yang e Allen, 1994
2	Solo	80-20	40-50	MacNevin, 2000
3	Solo	90-75	-----	Burgess, 2001
4	"Ideal"	50-65%	40-80	Antunes, 2004
5	Estrume suíno	40-60%	-----	Chan, 2005
6	"Ideal"	40-70%	-----	Easter, 2005
7	Composto	35	46	Morgan-Sagastume, 2005
8	Lixo orgânico	63-52	-----	Van Langenhove, 2006

Após a determinação da porosidade dos materiais filtrantes foi possível calcular o tempo de detenção real do biofiltro (Tabela 5.8). Calculou-se então, o tempo de detenção real do leito orgânico (1,2m) e também de todo o leito (1,4m). Para isso foi necessário levar em consideração a porosidade da brita que é de 0,52.

Tabela 5.8 - Tempo de detenção real dos biofiltros (T_{real}).

Tipo de biofiltro	Tempo de detenção no leito orgânico (s)	Tempo de detenção no leito total (s)
Solo	17,7	37,3
Cana	32	51,6
Palha de Café	36,5	56,1

Um resumo da granulometria dos materiais utilizados é apresentado na Tabela 5.9. As curvas granulométricas podem ser visualizadas no Anexo D.

Tabela 5.9- Resumo granulométrico dos materiais filtrantes (%).

	Pedregulho Grosso	Pedregulho fino	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Finos
Solo	-----	27,87	22,19	32,84	17,08	-----
Bagaço de Cana picado	-----	34,05	61,85	3,375	0,725	-----
Palha de café	-----	50,60	46,48	2,91	-----	-----

O solo possui uma natureza arenosa, pois menos de 50% de seus grãos encontram-se na categoria de finos. Quanto aos outros dois materiais, que são resíduos orgânicos, não cabe o mesmo tipo de classificação para solos, mas observa-se que, de maneira geral, eles se enquadram em granulometria média.

Neste trabalho, considerou-se a temperatura do leito como sendo a temperatura ambiente, pois os biofiltros foram instalados em campo. Os dados de temperatura e os valores recomendados pela literatura podem ser vistos dentro do capítulo de monitoramento de cada uma das etapas – itens 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7.

5.2.2 Caracterização Química

Os resultados das características químicas dos materiais escolhidos por este trabalho estão na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Caracterização química dos materiais filtrantes.

Amostra	pH	Matéria Orgânica (%)	C _{orgânico} (%)	N _{total} (%)	C/N _{total}
Solo	6,78	6,58	10,71	0,47	23,0
Bagaço de Cana	2,88	99,73	44,39	0,21	211,0
Palha de café	5,34	87,56	48,98	2,02	24,0

Lengenda: N_{total}=nitrogênio total.

O bagaço de cana e a palha de café apresentaram um pH ácido e levemente ácido, respectivamente. O solo, por sua vez encontrava-se numa faixa neutra de pH. Em se tratando de remoção de H₂S, os microorganismos degradadores sobrevivem em níveis de pH abaixo de 2,0. Então não houve correção do pH de nenhum dos materiais analisados.

Tanto o bagaço de cana quanto a palha de café mostraram possuir um teor de matéria orgânica elevado. De acordo com alguns pesquisadores, CHAN (2005) por exemplo, este parâmetro é essencial para proporcionar um ótimo crescimento microbiano. A relação carbono nitrogênio encontrava-se acima do recomendado em todos os materiais.

Um levantamento das características encontradas ou recomendadas por pesquisadores foi feito e pode ser visto na Tabela 5.11.

Tabela 5.11- Características químicas recomendadas ou encontradas por outros pesquisadores.

Exemplo	Material utilizado	pH	C/N	Referência
1	Mistura de resíduo	>3,0	>10	Yang e Allen, 1994
2	Solo	---	---	MacNevin, 2000
3	Solo	neutro	---	Burgess, 2001
4	"Ideal"	6-8	---	Antunes, 2004
5	Estrume suíno	7-8	---	Chan, 2005
6	Composto	7,5	20	Morgan-Sagastume, 2005
7	Lixo orgânico	5,5	---	Van Langenhove, 2006

Com relação às características químicas pode-se dizer que apenas com relação ao pH o bagaço de cana não se enquadra nos valores sugeridos pela literatura.

Os resultados das análises de macro e micronutrientes no solo são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Teor de macro e micronutrientes no solo.

P	K	Na	Ca	Mg	Al	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
mg/dm ³			cmol _c /dm ³			mg/dm ³					
Solo											
102	449	12	6,5	1,7	0,0	9,6	47,8	23,9	1,4	0,63	-

Percebe-se que o solo em questão é rico em fósforo e potássio (P, K) que são uns dos macronutrientes mais importantes para o desenvolvimento de seres vivos.

Os resultados das análises de macro e micronutrientes na cana e na palha de café+lodo são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Teor de macro e micronutrientes na cana e no café+lodo.

P	K	Mg	S	Ca	Na	Mo	Zn	Fe	Cu	B	Mn
dag/Kg							mg/Kg				
Cana											
0,06	0,56	0,09	0,04	0,22	-	98,0	23	386	4	5	75
Palha de café + lodo											
0,09	1,62	0,08	0,14	0,23	0,04	94,0	55	1179	20	19	29

Em relação aos macro nutrientes, tanto o bagaço de cana quanto a mistura palha de café+lodo, possuem uma concentração menor que o solo. No bagaço de cana destacam-se uma alta disponibilidade de molibdênio, ferro, manganês e zinco. Na palha de café + lodo destacam-se os metais (Zn, Fe, Cu, Mn, Mo)

5.3 Monitoramento dos Biofiltros – Histórico

Ao longo desta pesquisa foram feitas 76 medições da concentração de H₂S na entrada e na saída de cada biofiltro, sendo a etapa I com 13, a etapa II com 30, a etapa III com 17 e a etapa IV com 16 observações. Um gráfico para cada um deles, com os valores encontrados em todas essas medições, está representado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

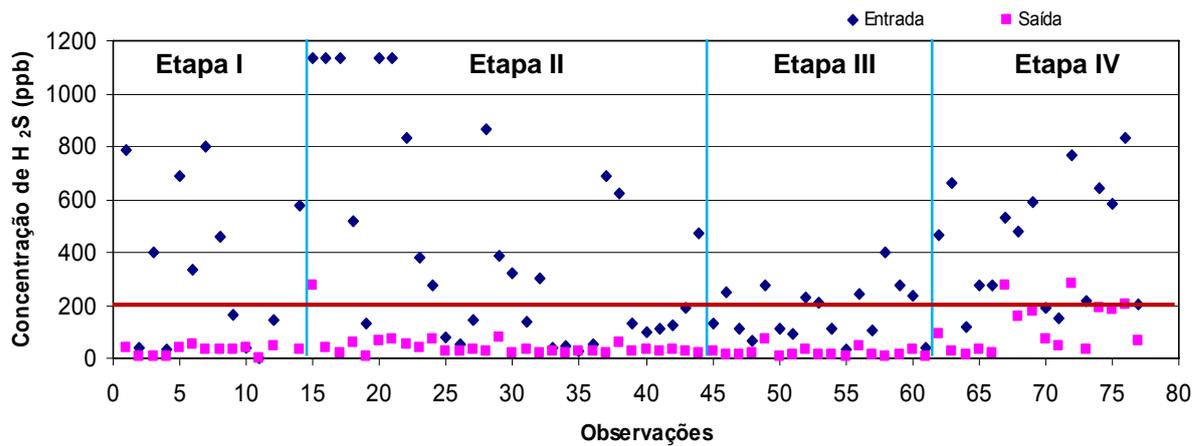


Figura 5.4: Medições feitas no biofiltro de solo em todas as etapas.

Legenda: — limite mínimo de percepção do nariz humano.

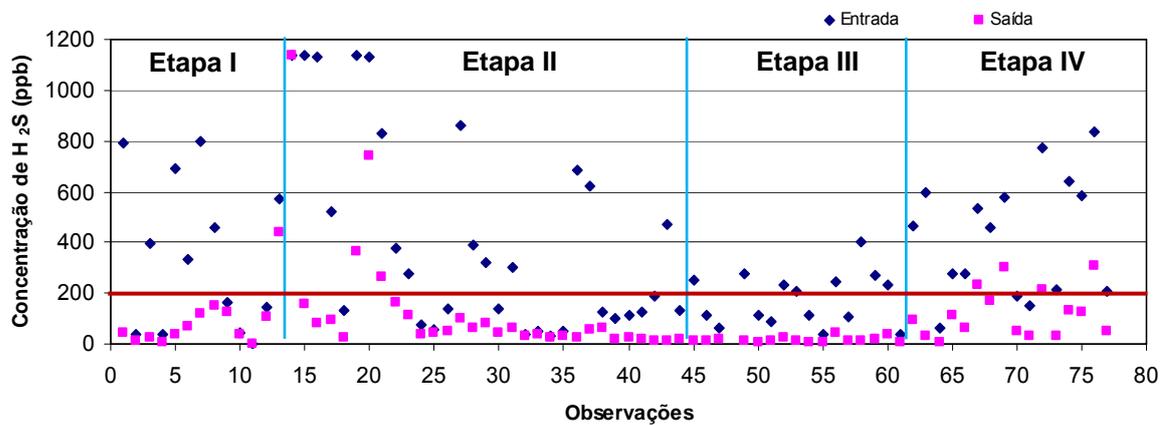


Figura 5.5: Medições feitas no biofiltro de bagaço de cana em todas as etapas.

Legenda: — limite mínimo de percepção do nariz humano.

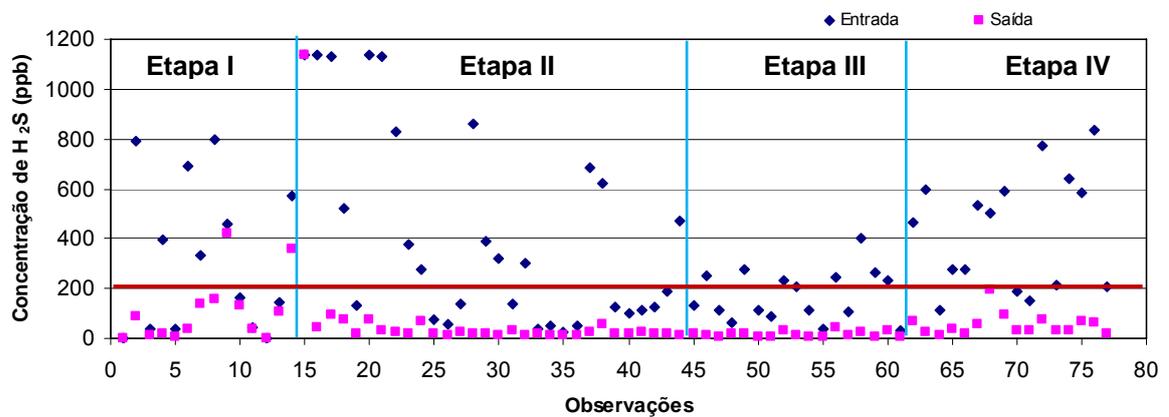


Figura 5.6: Medições feitas no biofiltro de palha de café + lodo em todas as etapas.

Legenda: — limite mínimo de percepção do nariz humano.

De maneira geral, os três biofiltros conseguiram reduzir significativamente a concentração de H_2S no fluxo de ar. Comparando-se os três gráficos acima é possível perceber que o biofiltro de cana passou por um período de estabilização, pois observam-se picos nas saídas das etapas I e II entre o 5º e o 10º dia.

Também se observa que o desempenho do BF de cana e café na Etapa I não foi tão satisfatório como nas etapas seguintes. Deve-se também ressaltar a menor eficiência na etapa IV de todos os biofiltros, quando comparados às etapas II e III.

Considerando o limite de detecção do H_2S pelo nariz humano, citado pela EPA (1985) e que pode ser visto na figura 3.4 deste trabalho, o biofiltro de solo manteve durante todo o tempo a concentração do H_2S abaixo deste limite. Quanto aos biofiltros de bagaço de cana e de café, este evento ocorreu com algumas exceções.

Gráficos que detalham a eficiência de remoção do H_2S em cada etapa desta pesquisa podem ser visualizados no Anexo E.

5.4 Etapa I (Sem coluna umidificadora, $C_v= 1,07gH_2S/m^3.d$, $T_r= 37,68s$)

5.4.1 Monitoramento do H_2S

O monitoramento dos três biofiltros é apresentado em gráficos do tipo dispersão, onde é possível identificar a concentração de ácido sulfídrico na entrada e na saída do aparato experimental (Figuras 5.7, 5.8 e 5.9).

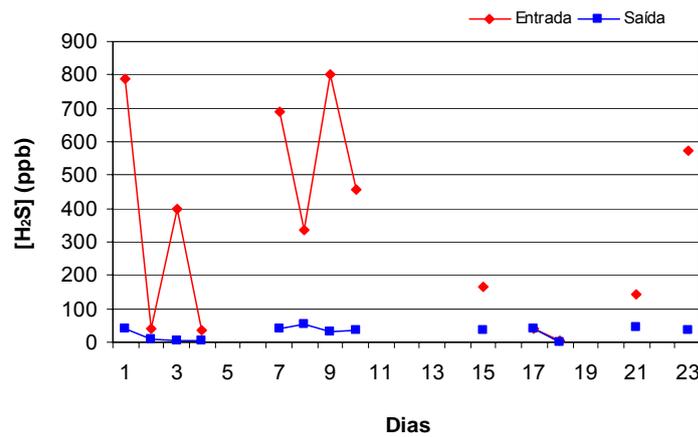


Figura 5.7: Monitoramento de H₂S no biofiltro de solo – etapa I.

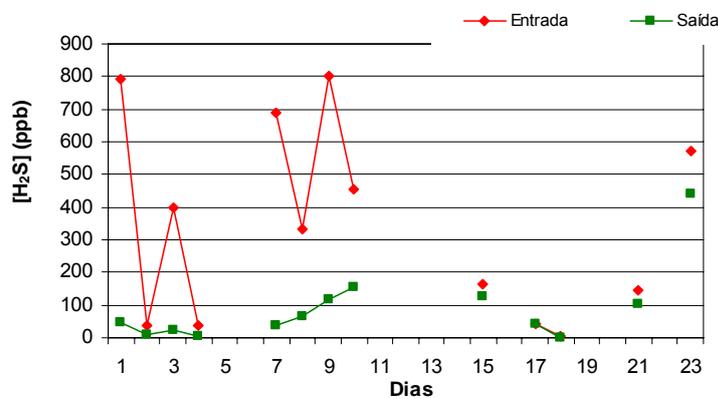


Figura 5.8: Monitoramento de H₂S no biofiltro de cana - etapa I.

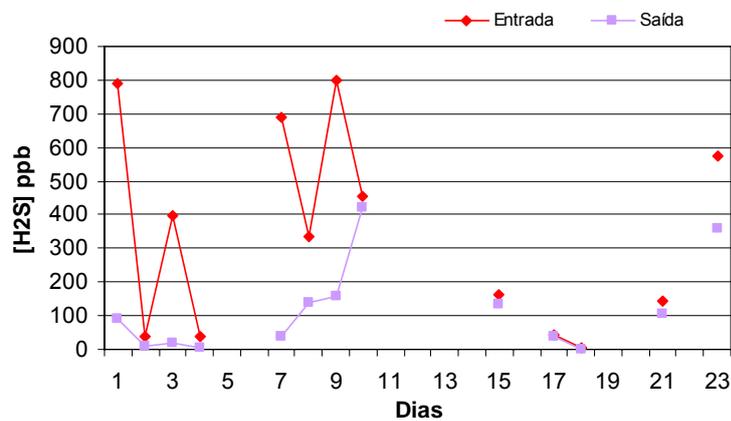


Figura 5.9: Monitoramento de H₂S no biofiltro de café – etapa I.

Podem ser visualizadas algumas interrupções durante este monitoramento, tais falhas ocorreram devido ao mau funcionamento da bomba submersa responsável por enviar esgoto do bairro Jardim de Penha para a EE-UEFS.

Observa-se que em todas (100%) as observações feitas na saída do biofiltro de solo, a concentração de H₂S esteve abaixo do limite de percepção pelo nariz humano.

Enquanto nos biofiltros de cana e café, das 13 medições feitas nas saídas, as concentrações ficaram abaixo do limite de percepção em 12 (92,3%) e 11 (86,6%) observações, respectivamente.

A Tabela 5.14 apresenta um resumo da estatística descritiva dos resultados (concentração de H₂S em ppb) encontrados neste monitoramento.

Tabela 5.14- Estatística descritiva da Etapa I – resultados em ppb de H₂S.

Local	n*	Média	Desv. Padrão	Máximo	Mínimo	Eficiência de remoção (%)
Entrada	13	344,08	297,5	800	3	-----
Saída Solo	13	28,92	17,71	54	2	91,0
Saída Cana	13	90,61	116,1	440	2	73,0
Saída Café	13	117,00	132,5	420	2	66,0

* = número amostral.

O biofiltro de cana apresentou uma menor eficiência de remoção (73%), desempenho que, provavelmente, foi negativamente influenciado pelo processo de fermentação pelo qual passou o material dentro do biofiltro. Esta hipótese foi levantada a partir da percepção de um odor alcoólico na saída do biofiltro.

Em seu livro, Madigan (2004) explica que, durante o processo de fermentação, os microorganismos convertem açúcar a gás carbônico (CO₂), água, ácidos e etanol; este último tem a capacidade de desidratar células ocasionando sua morte, o que deve ter promovido uma diminuição do número de bactérias presentes no meio, comprometendo assim a oxidação do H₂S.

Durante a filtração, a oxidação de compostos contendo enxofre, nitrogênio e cloro produz ácidos intermediários ou sub-produtos que podem reduzir o pH do leite e diminuir a eficiência de remoção dos compostos odorantes. Para conter este tipo de interferência, conchas e carbonato de cálcio têm sido usados para neutralizar os produtos ácidos produzidos (CHAN, 2005).

Uma eficiência de remoção de 66% foi obtida pelo biofiltro de palha de café + lodo, valor que se considera de baixo desempenho. Foram observados indícios do processo de fermentação como, por exemplo, mau cheiro e colônias de fungo sobre o material. Provavelmente, a quantidade acrescida de lodo à palha foi excessiva.

O biofiltro de solo obteve um desempenho superior ao encontrado por Belli Filho (2000) 76-81%, que trabalhou com esse mesmo material e concentrações de entrada da ordem de 10^{-4} mg/m³.

A eficiência de remoção do poluente (H₂S) do ar pode ser avaliada por meio de gráficos (Figuras 5.10, 5.11 5.12 e 5.13) que relacionam a carga volumétrica aplicada com a carga volumétrica removida.

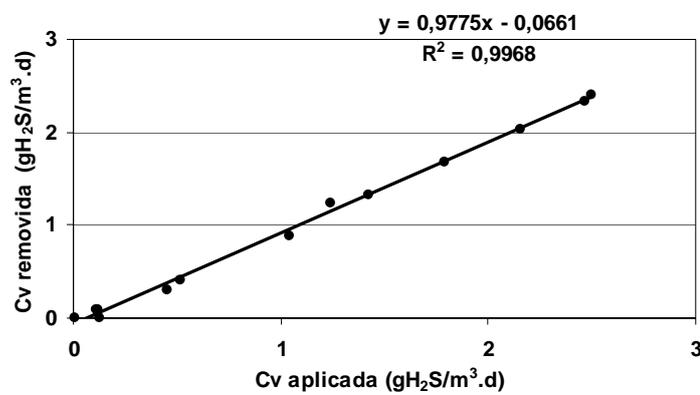


Figura 5.10: Eficiência de remoção no biofiltro de solo - etapa I.

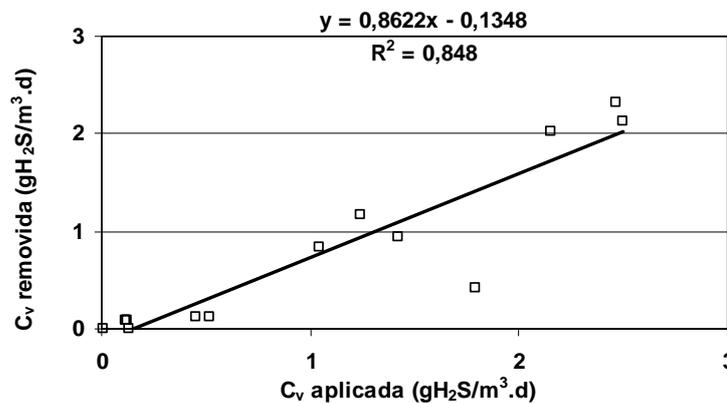


Figura 5.11: Eficiência de remoção no biofiltro de cana - etapa I.

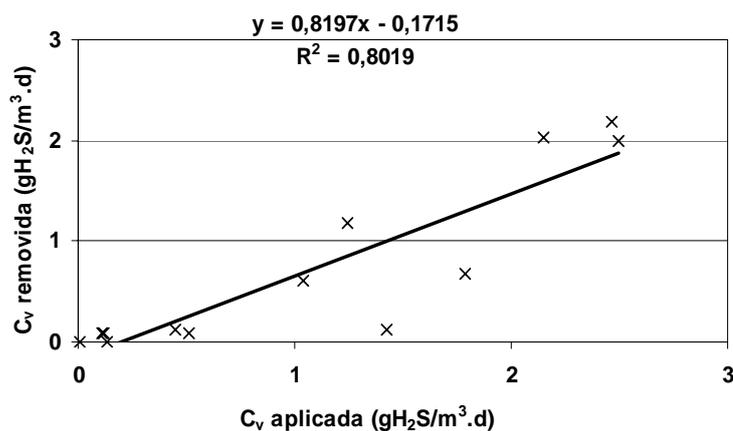


Figura 5.12: Eficiência de remoção no biofiltro de café - etapa I.

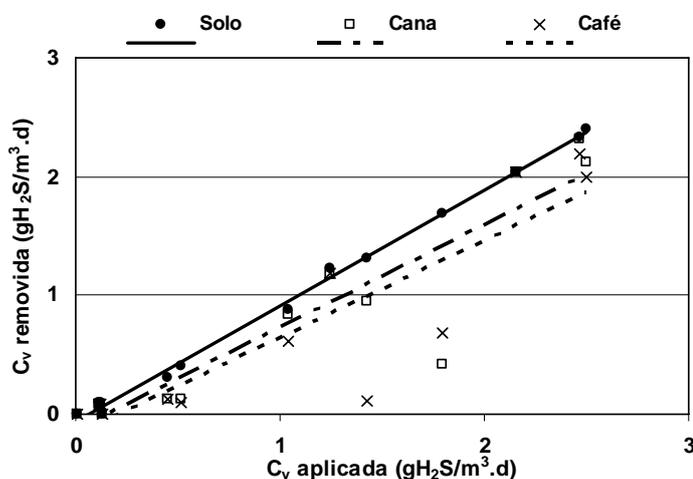


Figura 5.13: Eficiência de remoção nos três biofiltros - etapa I.

Observa-se que no biofiltro de solo a carga removida foi praticamente igual à carga aplicada para valores até $3,0 \text{ g}/\text{m}^3 \text{ leite} \cdot \text{dia}$. Já os biofiltros de cana de palha de café+lodo obtiveram um desempenho menor, mas, ainda sim, extremamente significativo com uma eficiência de remoção acima de 65%.

A Figura 5.14 apresenta uma noção da distribuição dos valores de concentração e revelam as tendências centrais e dispersão dos dados relativos ao monitoramento da entrada e das três saídas.

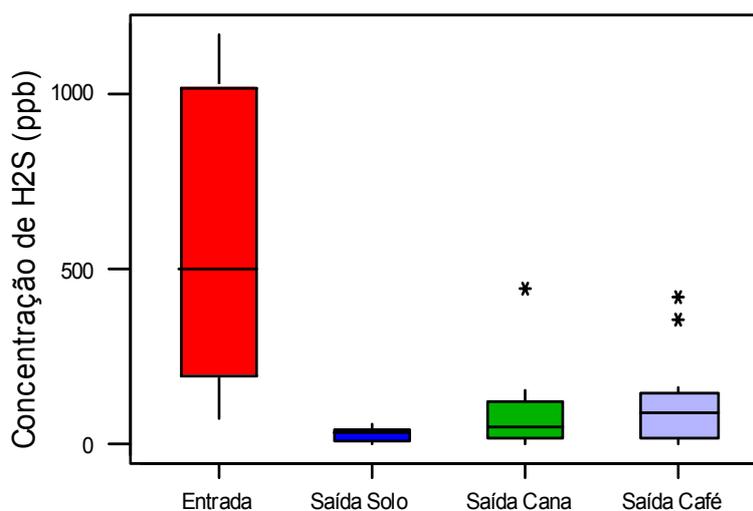


Figura 5.14: Dispersão dos dados de concentração do H₂S na entrada e saídas - etapa I.

Os resultados referentes a concentração no fluxo de entrada foram responsáveis pelos maiores valores de dispersão. Os resultados relativos ao desempenho do biofiltro de solo indicam uma pequena dispersão dos dados com ausência de “outliers” e conseqüentemente a média bem próxima da mediana. Quanto aos biofiltros de cana e café, é possível observar uma maior dispersão dos dados e a presença de “outliers”.

Para melhor comparar o desempenho dos biofiltros, aplicou-se um teste de análise de variância (ANOVA) nos resultados encontrados. A Tabela 5.15 resume o teste.

Tabela 5.15- Análise de variância - etapa I.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	valor-P	F _{crítico}
Entre grupos	53125,08	2	26562,54	2,5411	0,092828	3,259446
Dentro dos grupos	376314	36	10453,17			
Total	429439,1	38				

Legenda: SQ=soma dos quadrados, gl= graus de liberdade, MQ= quadrado médio.

Sendo o $F_{\text{calculado}}$ menor que o $F_{\text{crítico}}$, conclui-se que os grupos analisados (biofiltros) apresentam eficiência de remoção **semelhante** ao nível de 5% de significância (Vieira, 2006). Conclui-se, então, que com o número de resultados obtidos o desempenho dos três biofiltros foi semelhante. Contudo o tempo de monitoramento dos biofiltros foi pequeno, logo estes resultados estão muito influenciados pelo período de estabilização dos leitos. Acredita-se que, com o tempo, eles poderiam se diferenciar.

5.4.2 Monitoramento da Temperatura Ambiente

A Figura 5.15 contém o gráfico com as temperaturas máximas, mínimas e horárias do ambiente no período correspondente a esta etapa.

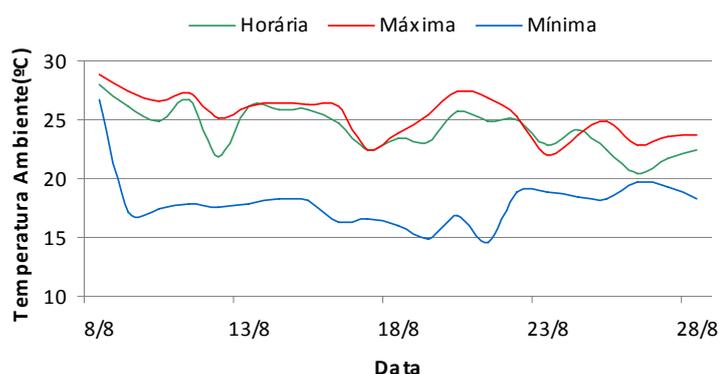


Figura 5.15: Acompanhamento da temperatura ambiente – etapa I.

A Tabela 5.16 sintetiza os dados contidos no gráfico acima.

Tabela 5.16- Resumo dos resultados de registro da temperatura ambiente – etapa I.

Média	Temperaturas (°C)		
	Máxima	Mínima	Horária
	25,3	18,0	24,2

Como as medições foram feitas no período mais quente do dia, entre 14 e 15 horas, a temperatura horária ficou mais próxima da máxima observada. Pode-se dizer inclusive que os biofiltros trabalharam dentro da faixa ótima de temperatura recomendada por outros autores (Tabela 5.17).

Tabela 5.17 – Faixa de temperatura recomendada para meio suporte.

Exemplo	Temperatura	Referência	Exemplo	Temperatura	Referência
1	20-40°C	Chan, 2005	4	Ótima = 37°C	Burgess, 2001
2	15-35°C	Antunes, 2004	5	15-40°C	Easter, 2005

5.5 Etapa II (Com coluna umidificadora, $C_v= 1,2\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3.\text{d}$, $T_r= 37,68\text{s}$)

5.5.1 Monitoramento do H_2S

O monitoramento dos três biofiltros é apresentado em gráficos do tipo dispersão, onde é possível identificar a concentração de ácido sulfídrico na entrada e na saída do aparato experimental (Figuras 5.16, 5.17 e 5.18).

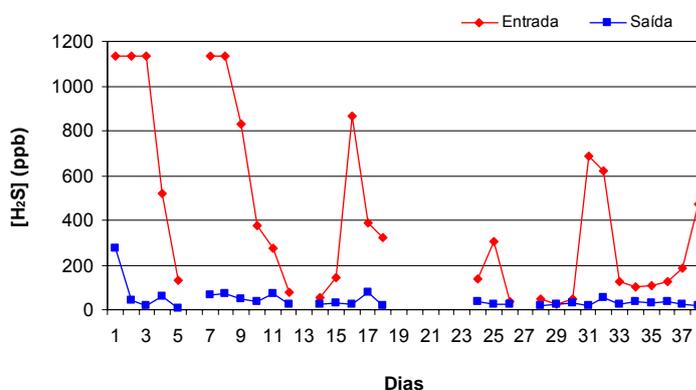


Figura 5.16: Monitoramento de H_2S no biofiltro de solo - etapa II.

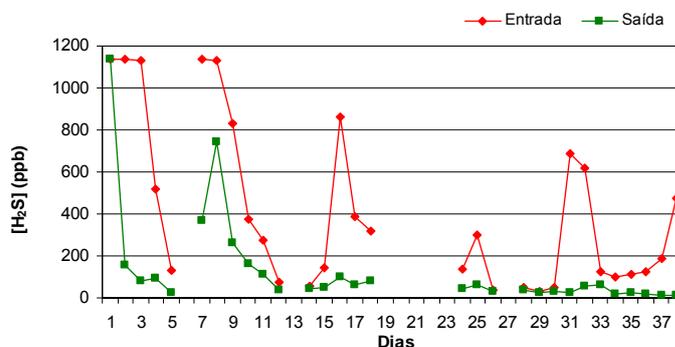


Figura 5.17: Monitoramento de H_2S no biofiltro de cana - etapa II.

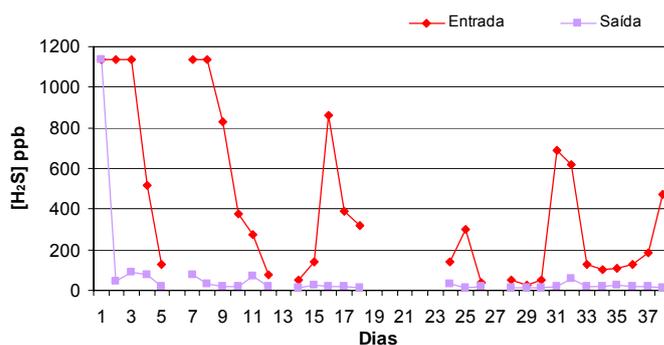


Figura 5.18: Monitoramento de H_2S no biofiltro de café - etapa II.

Neste, período verificou-se a ocorrência de valores de concentração de H₂S muito elevados no fluxo de entrada dos biofiltros, suficientes para ultrapassar a capacidade de leitura do sensor. Isso pode ser observado nos gráficos 5.16, 5.17 e 5.18, onde esses picos (dias 1, 2, 3, 7 e 8) estão representados na faixa acima de 1000ppb. Para análise estatística desta etapa as observações nesses dias foram **desconsideradas**, por isso o número amostral passou de 26 para 21.

Nesta etapa os biofiltros de solo e café mantiveram 100% das concentrações de H₂S nas saídas abaixo do limite de percepção do nariz humano. O biofiltro de cana apresentou 88% das concentrações de saída dentro do limite desejado.

A Tabela 5.18 apresenta um resumo da estatística descritiva dos resultados (concentração de H₂S em ppb) encontrados neste monitoramento.

Tabela 5.18- Estatística descritiva da etapa II– resultados em ppb de H₂S.

Local	n*	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Eficiência de remoção (%)
Entrada	25	280,52	253,7	863	23	-----
Saída Solo	25	42,77	1732	78	7	88,0
Saída Cana	25	97,41	55,5	563	14	79,0
Saída Café	25	29,45	16,85	76	12	90,0

* = número amostral.

O biofiltro de solo obteve um desempenho semelhante ao alcançado no primeiro monitoramento, mantendo uma eficiência de remoção acima de 85%

O biofiltro de cana apresentou uma eficiência de remoção (79,0%) mais significativa que o observado na primeira etapa. Verifica-se uma alta concentração de H₂S na saída deste biofiltro do 6º ao 12º dia de monitoramento, intervalo que corresponde a um período próximo de ocorrência do mesmo evento na etapa I. Aqui, então, reforça-se a idéia de que o bagaço de cana estivesse passando por um processo de fermentação, o que confirmaria a influência negativa deste processo na eficiência de remoção do ácido sulfídrico.

Uma eficiência de remoção de 90,0% foi obtida pelo biofiltro de palha de café + lodo, valor que considera o desempenho de remoção eficiente, semelhante ao obtido por

Morgan-Sagastume (2005) com composto – 80-100%. Nesta etapa não foram observados indícios de fermentação deste leite.

A eficiência de remoção do poluente (H_2S) do ar pode ser avaliada por meio de gráficos (Figuras 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22), que relacionam a carga volumétrica aplicada com a carga volumétrica removida.

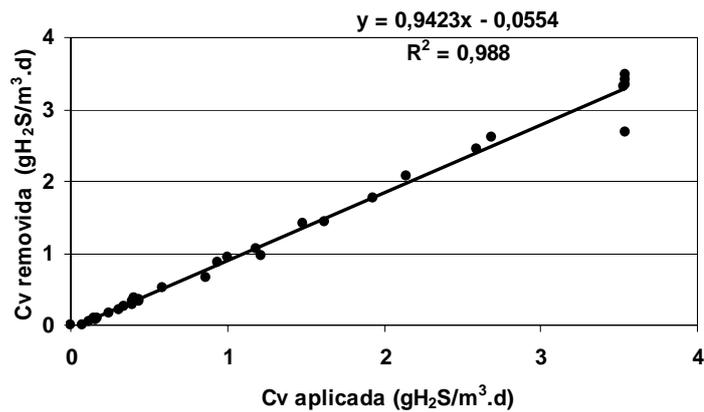


Figura 5.19: Eficiência de remoção no biofiltro de solo - etapa II.

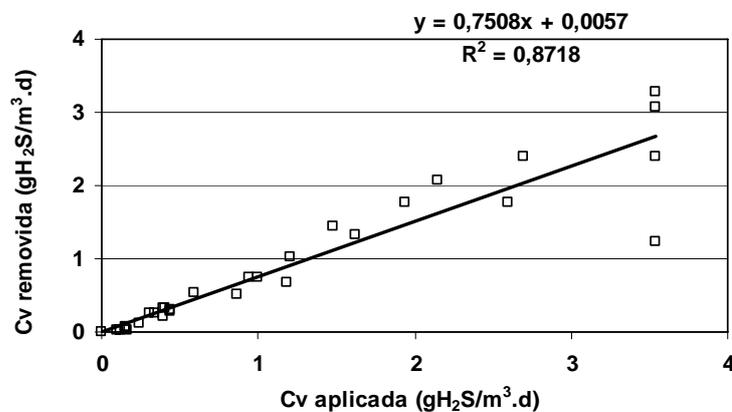


Figura 5.20: Eficiência de remoção no biofiltro de cana - etapa II.

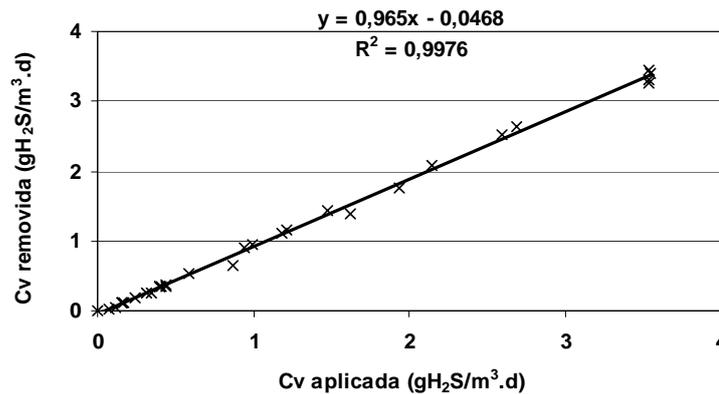


Figura 5.21: Eficiência de remoção no biofiltro de café - etapa II.

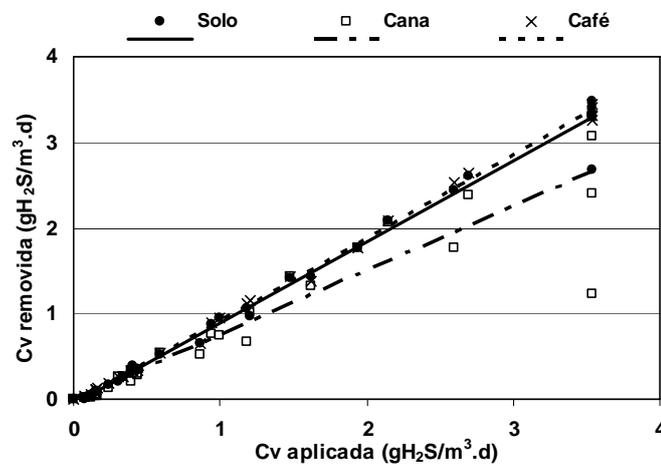


Figura 5.22: Eficiência de remoção nos três biofiltros - etapa II.

Observa-se que no biofiltro de solo e no biofiltro de palha de café + lodo a carga removida foi praticamente igual à carga aplicada para valores até $3,0 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3 \cdot \text{leito} \cdot \text{dia}$. O mesmo desempenho não foi observado no biofiltro de bagaço de cana.

A Figura 5.23 apresenta uma noção da distribuição dos valores de concentração e revelam as tendências centrais e dispersão dos dados relativos ao monitoramento da entrada e das saídas dos biofiltros.

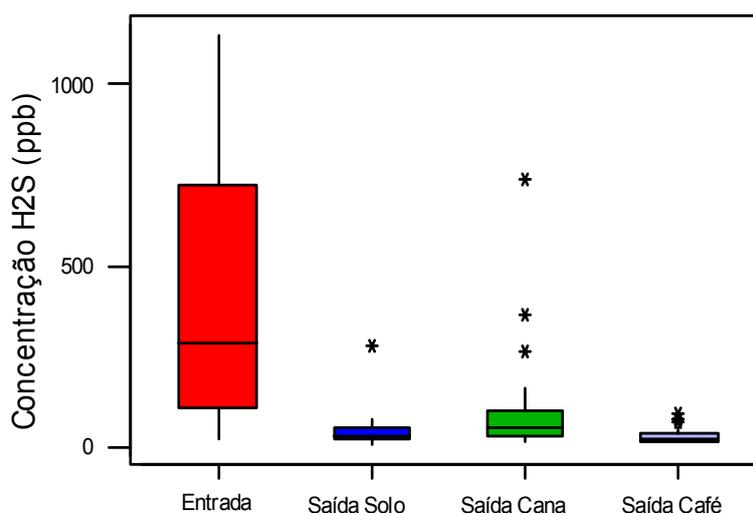


Figura 5.23: Dispersão dos dados de concentração do H₂S na entrada e saídas - etapa II.

Os resultados referentes à concentração no fluxo de entrada foram responsáveis pelos maiores valores de dispersão. Os resultados relativos ao desempenho do biofiltro de solo indicam uma pequena dispersão dos dados com presença de um único “outlier” e, conseqüentemente, a média bem próxima da mediana. Quanto aos biofiltros de cana, é possível observar uma maior dispersão dos dados e a presença de “outliers”. Já o biofiltro de café foi o que apresentou uma menor dispersão dos dados e a média mais próxima da mediana, verifica-se a presença de alguns “outliers”.

Para melhor comparar o desempenho dos biofiltros aplicou-se um teste de análise de variância (ANOVA) nos resultados encontrados. A Tabela 5.19 resume o teste.

Tabela 5.19- Análise de variância - etapa II.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	valor-P	F _{crítico}
Entre grupos	75423,29	2	37711,65	4,714347	0,011439	3,103839
Dentro dos grupos	679943,6	85	7999,336			
Total	755366,9	87				

Legenda: SQ=soma dos quadrados, gl= graus de liberdade, MQ= quadrado médio.

Sendo o F_{calculado} maior que o F_{crítico} conclui-se que os grupos analisados (biofiltros) apresentam eficiência média de remoção **diferente** ao nível de 5% de significância (VIEIRA, 2006).

Para verificar quais tratamentos são diferentes entre si, aplicou-se o teste de **Tukey** que é um teste muito conhecido de comparação de médias. Nesse teste calcula-se um T de referência e em seguida encontra-se a diferença entre as médias dos tratamentos, se a diferença entre as médias dos tratamentos for maior que o T calculado então esses tratamentos são significativamente diferentes.

Para esta pesquisa utilizou-se o índice de significância igual a 0,05. Foram encontrados os seguintes valores:

$$T = 56,46$$

diferença entre as médias

$$\mu_{\text{solo}} - \mu_{\text{cana}} = 54,64$$

$$\mu_{\text{solo}} - \mu_{\text{café}} = 13,32$$

$$\mu_{\text{cana}} - \mu_{\text{café}} = 67,96.$$

Analisando o valor T de referência e a diferença entre as médias dos tratamentos observa-se um valor maior (67,96) que T ; conclui-se então que **são diferentes entre si** os tratamentos cana e café.

5.5.2 Análise Cromatográfica

Nesta etapa buscou-se analisar a atmosfera da elevatória com outra metodologia. Então foram feitas análises cromatográficas no ar da câmara e na saída de cada biofiltro. Esta análise consistiu de duas coletas, sendo uma no 3º dia e a segunda no 9º dia de funcionamento dos biofiltros. A Tabela 5.20 mostra as concentrações encontradas para os gases analisados. O resultado completo pode ser visto no Anexo F.

Tabela 5.20- Resumo dos resultados da análise cromatográfica – etapa II.

Amostra	Concentração (%)					
	Oxigênio (O ₂)		Nitrogênio (N ₂)		Gás Carbônico (CO ₂)	
	3º dia	10º dia	3º dia	10º dia	3º dia	10º dia
Câmara	21,53	21,51	78,42	78,43	0,04	0,05
Saída Solo	21,50	21,55	78,36	78,40	0,05	0,04
Saída Cana	21,52	21,52	78,36	78,31	0,11	0,09
Saída Café	21,50	21,51	78,00	78,39	0,04	0,09

Para as amostras de ar da câmara e das saídas dos biofiltros de solo e de café não foram verificadas diferenças nas concentrações dos gases nos dias analisados. O mesmo aconteceu, em parte, com a amostra de ar da saída do biofiltro de cana, pois observa-se uma diferença na concentração de gás carbônico entre os dias analisados.

A concentração de CO₂ na saída do biofiltro de cana ao 3º dia de funcionamento foi 10 vezes maior que nas outras amostras. Mesmo no 10º dia, esta concentração ainda era levemente elevada. A análise cromatográfica confirma uma maior liberação de CO₂ pelo biofiltro de cana no período compreendido entre o 3º e o 10º dia, período que coincide com o período de altas concentrações de H₂S na saída do biofiltro.

Quando, na seção 5.5.1, comenta-se o baixo desempenho do biofiltro de cana no intervalo acima citado, atribui-se este baixo desempenho ao processo de fermentação. Após a avaliação das análises cromatográficas, pôde-se confirmar que o meio suporte deste biofiltro encontrava-se no processo natural de fermentação, pois o gás carbônico é um dos principais subprodutos deste processo de digestão dos microorganismos.

Durante a análise cromatográfica a presença de outros gases (metano, ácido sulfídrico, hidrogênio, monóxido de carbono, etano, eteno e etino) foi avaliada, contudo eles não foram encontrados. Isso não significa que esses gases não se encontravam nas amostras analisadas, mas que possivelmente estavam em uma concentração menor que a programada para leitura do aparelho utilizado.

5.5.3 Monitoramento da Temperatura Ambiente

Como já descrito anteriormente os biofiltros encontravam-se instalados em campo, então considerou-se a temperatura ambiente no momento da medição como a temperatura nos leitões. A Figura 5.24 ilustra o gráfico com as temperaturas máximas, mínimas e horárias do ambiente no período correspondente a esta etapa.

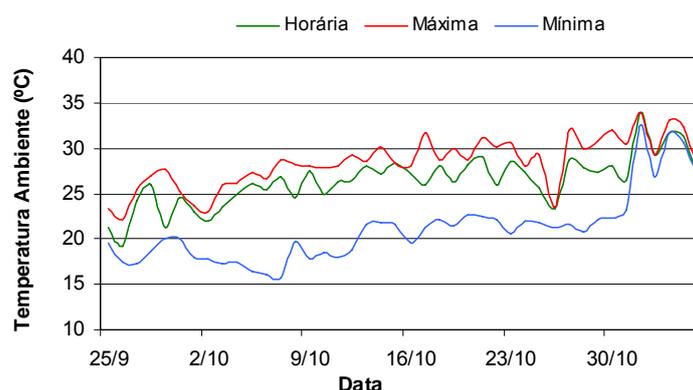


Figura 5.24: Acompanhamento da temperatura no ambiente – etapa II.

A Tabela 5.21 sintetiza os dados contidos no gráfico acima.

Tabela 5.21- Resumo dos resultados de registro da temperatura ambiente – etapa II.

Média	Temperaturas (°C)		
	Máxima	Mínima	Horária
	28,4	21,1	26,4

Também nesta etapa a temperatura horária ficou mais próxima da máxima observada. Os biofiltros trabalharam dentro da faixa ótima de temperatura para os microorganismos.

5.6 Etapa III (Com coluna umidificadora, $C_v = 0,73\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3.\text{d}$, $T_r = 25,12\text{s}$)

5.6.1 Monitoramento do H_2S

O monitoramento de H_2S dos três biofiltros é apresentado em gráficos do tipo dispersão, onde é possível identificar a concentração de ácido sulfídrico na entrada e na saída do aparato experimental (Figuras 5.25, 5.26 e 5.27).

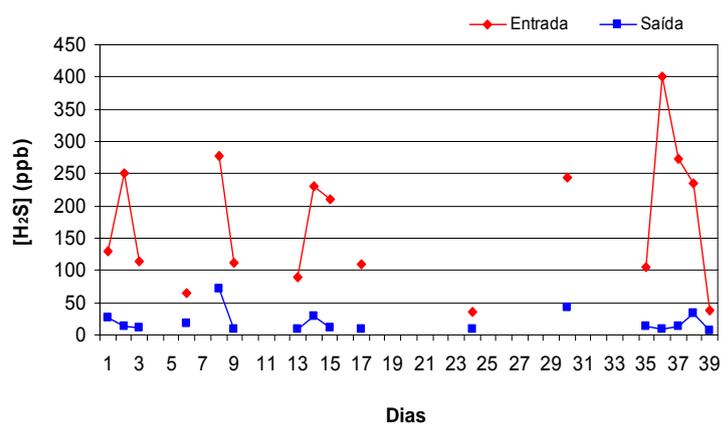


Figura 5.25: Monitoramento de H₂S no biofiltro de solo - etapa III.

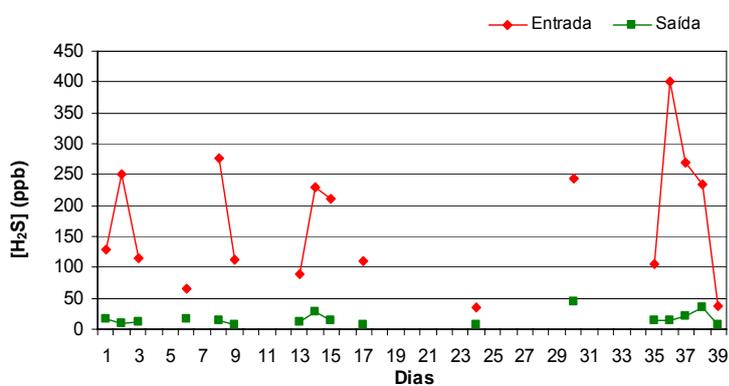


Figura 5.26: Monitoramento de H₂S no biofiltro de cana - etapa III.

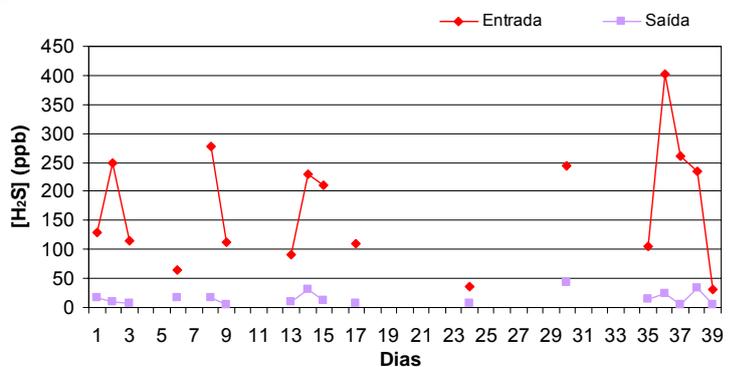


Figura 5.27: Monitoramento de H₂S no biofiltro de café - etapa III.

As falhas observadas nos gráficos 5.25, 5.26 e 5.27 ocorreram devido a um problema de entupimento na rede de esgoto.

Ao longo dessa etapa, as concentrações de H₂S nas saídas dos três biofiltros mantiveram-se bem abaixo do limite de percepção do nariz humano para este gás.

A Tabela 5.20 apresenta um resumo da estatística descritiva dos resultados (concentração de H₂S em ppb) encontrados neste monitoramento.

Tabela 5.22- Estatística descritiva da etapa III – resultados em ppb de H₂S.

Local	n*	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Eficiência de remoção (%)
Entrada	17	173,6	101,7	401	36	-----
Saída Solo	17	19,9	16,7	71	7	89,0
Saída Cana	17	16,4	10,3	44	6	91,0
Saída Café	17	15,4	11,2	43	5	91,0

* = número amostral.

Nesta etapa os biofiltros apresentaram um desempenho muito semelhante, atingindo uma eficiência de remoção próxima de 90%. Comparando-se esta etapa com a anterior, percebe-se que o desempenho foi melhor mesmo com a diminuição do tempo de residência.

A eficiência de remoção do poluente (H₂S) do ar pode ser avaliada por meio de gráficos (Figuras 5.28, 5.29, 5.30 e 5.31) que relacionam a carga volumétrica aplicada com a carga volumétrica removida.

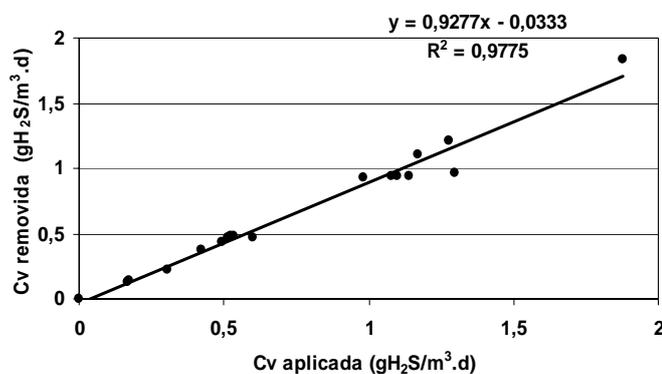


Figura 5.28: Eficiência de remoção no biofiltro de solo - etapa III.

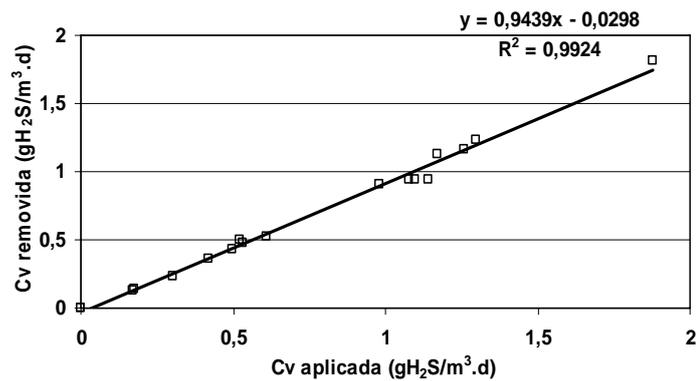


Figura 5.29: Eficiência de remoção no biofiltro de cana - etapa III.

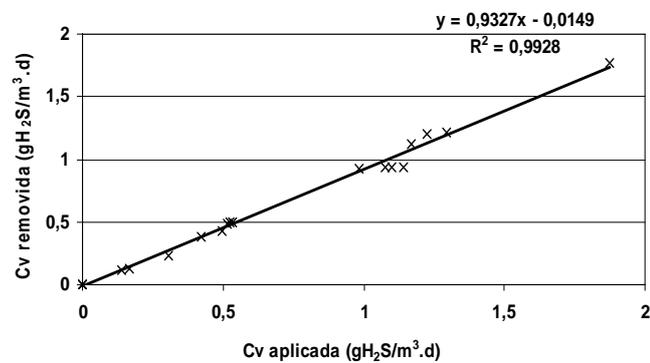


Figura 5.30: Eficiência de remoção no biofiltro de café - etapa III.

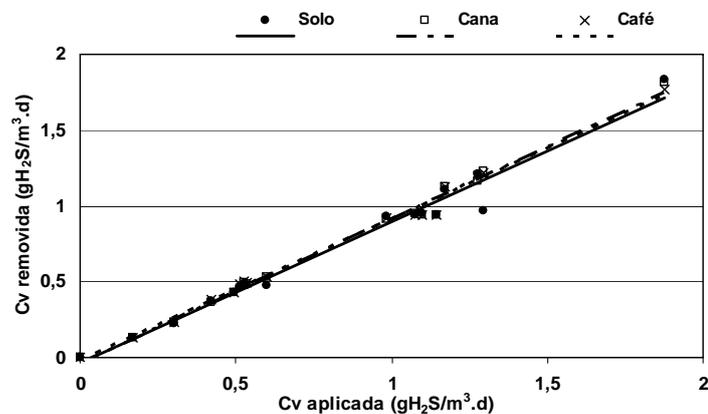


Figura 5.31: Eficiência de remoção nos três biofiltros - etapa III.

Os três biofiltros conseguiram remover praticamente toda a carga aplicada de H₂S no período avaliado. Eles não diferiram significativamente entre si como pode ser observado no gráfico da Figura 5.30, onde as linhas de tendência dos biofiltros se sobrepõem.

Nesta etapa a carga volumétrica aplicada ($C_v = 0,73 \text{ gH}_2\text{S/m}^3.\text{d}$) foi menor que a da etapa II ($C_v = 1,2 \text{ gH}_2\text{S/m}^3.\text{d}$). Pode-se inferir do gráfico apresentado na Figura 5.30 que os biofiltros apresentaram ótimo desempenho quando submetidos a baixas cargas e que, nessas condições, o tempo de detenção pode ser diminuído para 25,12s sem prejuízo da eficiência de remoção do poluente.

A Figura 5.32 apresenta as tendências centrais e dispersão dos dados relativos ao monitoramento da entrada e das três saídas.

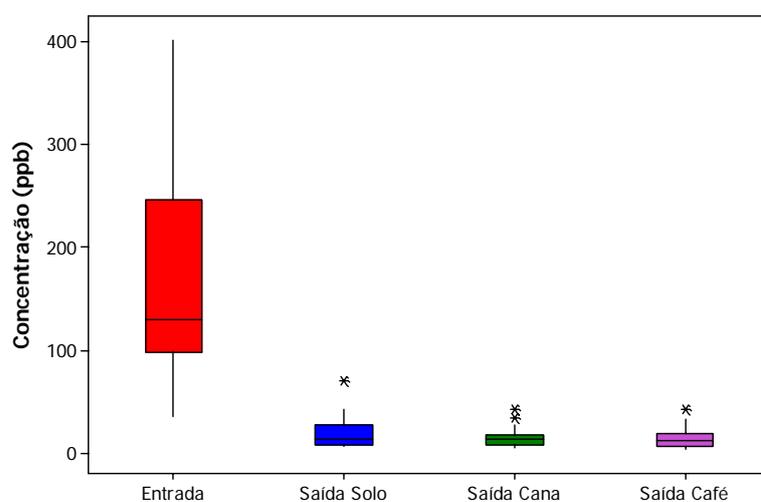


Figura 5.32: Dispersão dos dados de concentração do H_2S na entrada e saídas - etapa III.

Os resultados referentes à concentração no fluxo de entrada foram responsáveis pelos maiores valores de dispersão. Os resultados relativos ao desempenho dos três biofiltros indicam uma pequena dispersão dos dados com presença de um único “outlier” na saída dos biofiltros de solo e de café, e três “outliers” para a saída do biofiltro de cana. A média encontra-se bem próxima da mediana nas três saídas.

Como pode-se notar no “box-plot” da Figura 5.31, a concentração de H_2S na entrada foi menor que a observada nas etapas anteriores, permanecendo numa faixa de 10 a 250ppb. Como consequência, a carga volumétrica aplicada na presente etapa foi menor que a dos outros monitoramentos.

5.6.2 Monitoramento da Temperatura Ambiente

A Figura 5.33 contém o gráfico com as temperaturas máximas, mínimas e horárias do ambiente no período correspondente a esta etapa.

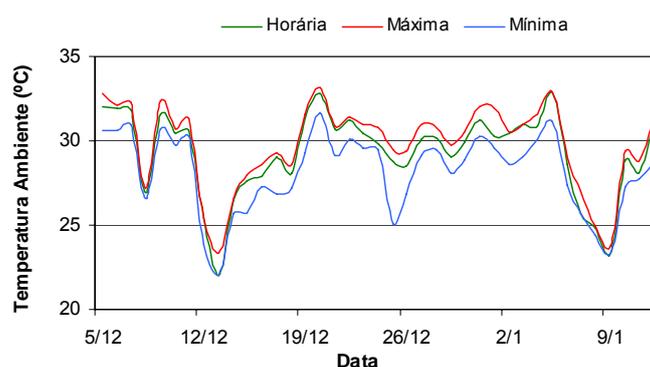


Figura 5.33: Acompanhamento da temperatura ambiente – etapa III.

A Tabela 5.23 sintetiza os dados contidos no gráfico acima.

Tabela 5.23- Resumo dos resultados de registro da temperatura ambiente – etapa III.			
Temperaturas (°C)			
	Máxima	Mínima	Horária
Média	29,52	28,16	29,26

A temperatura horária praticamente se igualou à máxima observada, mantendo-se dentro da faixa ótima para os microorganismos.

5.7 Etapa IV (Com coluna umidificadora, $C_v = 4,04 \text{gH}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{d}$, $T_r = 12,56 \text{s}$)

5.7.1 Monitoramento do H_2S

O monitoramento dos três biofiltros é apresentado em gráficos do tipo dispersão, onde é possível identificar a concentração de ácido sulfídrico na entrada e na saída do aparato experimental (Figuras 5.34, 5.35 e 5.36).

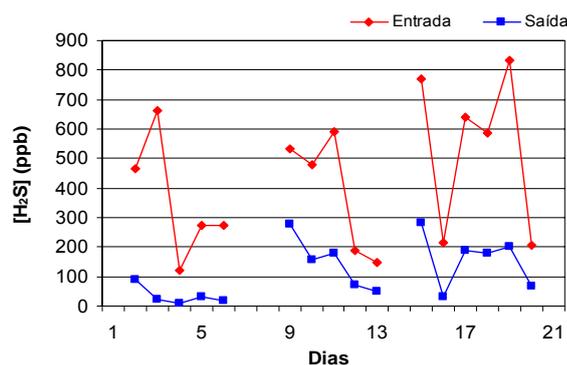


Figura 5.34: Monitoramento de H₂S no biofiltro de solo - etapa IV.

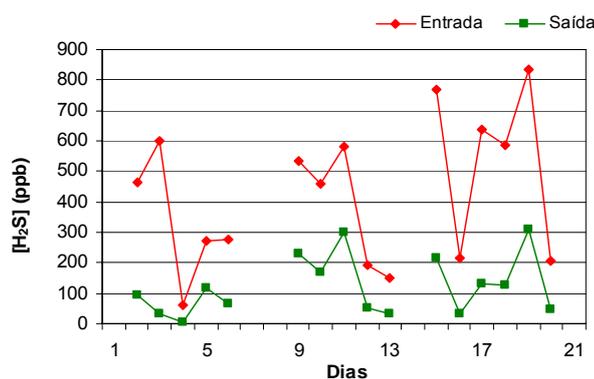


Figura 5.35: Monitoramento de H₂S no biofiltro de cana - etapa IV.

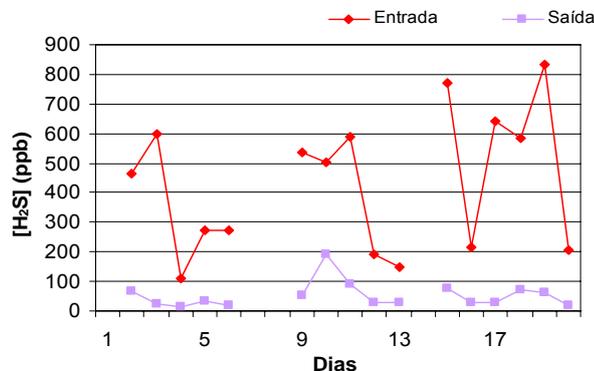


Figura 5.36: Monitoramento de H₂S no biofiltro de café - etapa IV.

As falhas no gráfico referem-se aos dias em que o funcionamento da EE foi comprometido e não houve emissão odorante.

Quanto à manutenção da concentração de H₂S nas saídas dos biofiltros abaixo do limite de percepção do nariz humano, o único biofiltro que atendeu essa exigência em 100% das observações realizadas foi o biofiltro de palha de café+lodo. Os biofiltros de solo e cana mantiveram esse padrão em 87,5% e 75,0% das observações, respectivamente.

A Tabela 5.24 apresenta um resumo da estatística descritiva dos resultados (concentração de H₂S em ppb) encontrados neste monitoramento.

Tabela 5.24- Estatística descritiva da etapa IV – resultados em ppb de H₂S.

Local	n*	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Eficiência de remoção (%)
Entrada	16	429,7	233,5	833	120	-----
Saída Solo	16	116,0	92,7	281	11	74,0
Saída Cana	16	122,4	97,8	31	4	71,0
Saída Café	16	52,8	44,1	192	12	88,0

* = número amostral.

A Figura 5.37 apresenta as tendências centrais e dispersão dos dados relativos ao monitoramento da entrada e das três saídas.

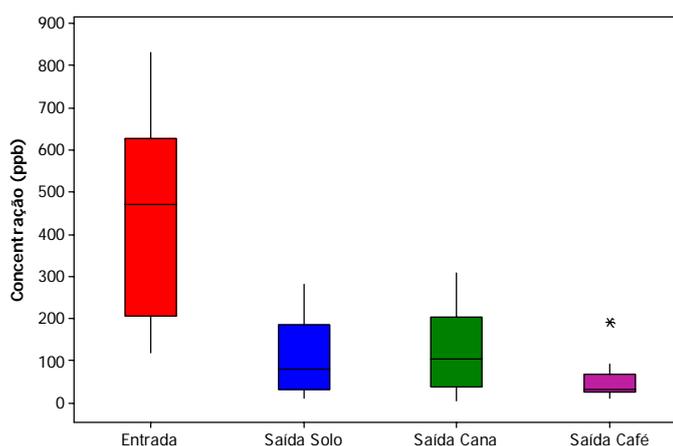


Figura 5.37: Dispersão dos dados de concentração do H₂S na entrada e saídas - etapa IV.

Os resultados referentes à concentração no fluxo de entrada foram, novamente, responsáveis pelos maiores valores de dispersão. Os resultados relativos ao desempenho dos três biofiltros indicam uma maior dispersão dos dados na saída dos biofiltros de solo e cana. Um “outlier” foi verificado na saída do biofiltro de café. Em comparação com a etapa III, as saídas dos três filtros apresentaram-se mais dispersas. Isso quer dizer que os biofiltros não conseguiram tratar homoganeamente o fluxo de ar. A média encontra-se mais distante da mediana nas saídas de solo e café.

A eficiência de remoção do poluente (H_2S) do ar pode ser avaliada por meio de gráficos (Figuras 5.38, 5.39, 5.40 e 5.41) que relacionam a carga volumétrica aplicada com a carga volumétrica removida.

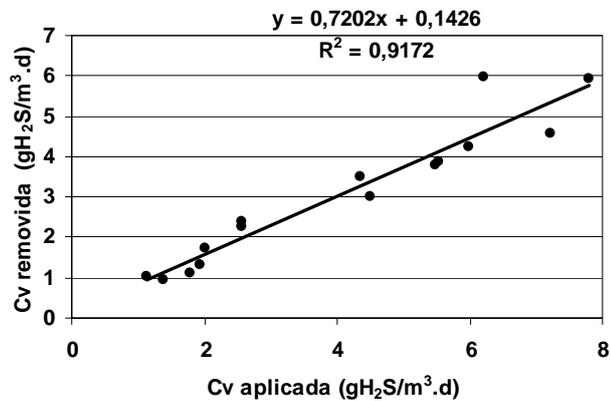


Figura 5.38: Eficiência de remoção no biofiltro de solo - etapa IV.

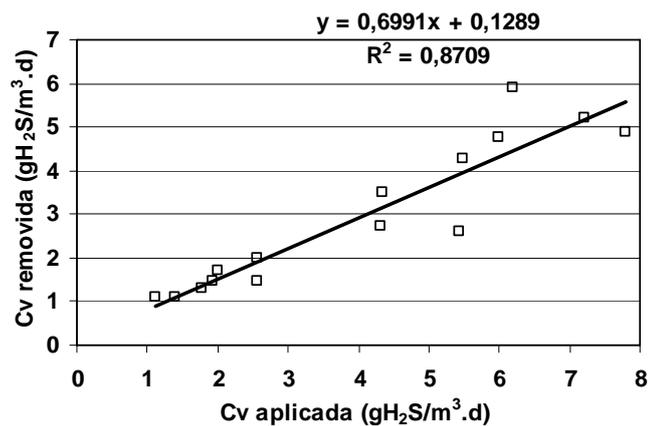


Figura 5.39: Eficiência de remoção no biofiltro de cana - etapa IV.

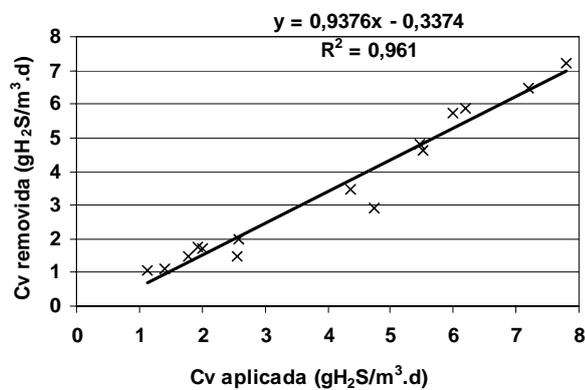


Figura 5.40: Eficiência de remoção no biofiltro de café - etapa IV.

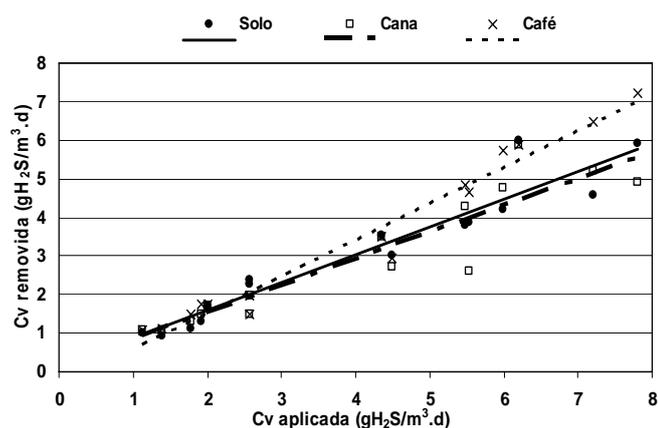


Figura 5.41: Eficiência de remoção nos três biofiltros - etapa IV.

Verifica-se uma alta remoção da carga aplicada, mesmo para valores acima de 4gH₂S/m³.d. Os biofiltros de solo e cana se comportaram de maneira semelhante, enquanto o biofiltro de café obteve desempenho melhor.

5.7.2 Monitoramento da Temperatura Ambiente

Como já descrito anteriormente os biofiltros encontravam-se instalados em campo, então considerou-se a temperatura ambiente no momento da medição como a temperatura nos leitos. A Figura 5.42 ilustra o gráfico com as temperaturas máximas, mínimas e horárias do ambiente no período correspondente a esta etapa.

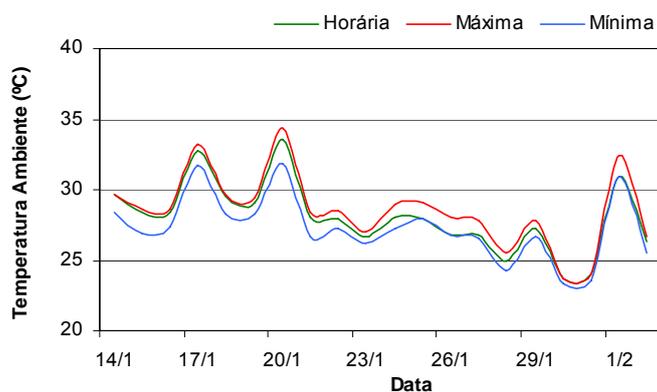


Figura 5.42: Acompanhamento da temperatura ambiente – etapa IV.

A Tabela 5.25 sintetiza os dados contidos no gráfico acima.

Tabela 5.25- Resumo dos resultados de registro da temperatura ambiente – etapa IV.

Média	Temperaturas (°C)		
	Máxima	Mínima	Horária
	28,5	27,3	28,0

Também nesta etapa a temperatura horária ficou mais próxima da máxima observada. Os biofiltros trabalharam dentro da faixa ótima de temperatura.

5.8 Monitoramento das Colunas Umidificadoras

O objetivo de implantar as colunas umidificadoras foi de umedecer o fluxo de ar, a fim de assegurar que elas não influenciariam na remoção do ácido sulfídrico. A Figura 5.43 apresenta um gráfico onde podem ser vistas as concentrações de H₂S no fluxo de entrada e da saída das três colunas, antes da entrada dos biofiltros.

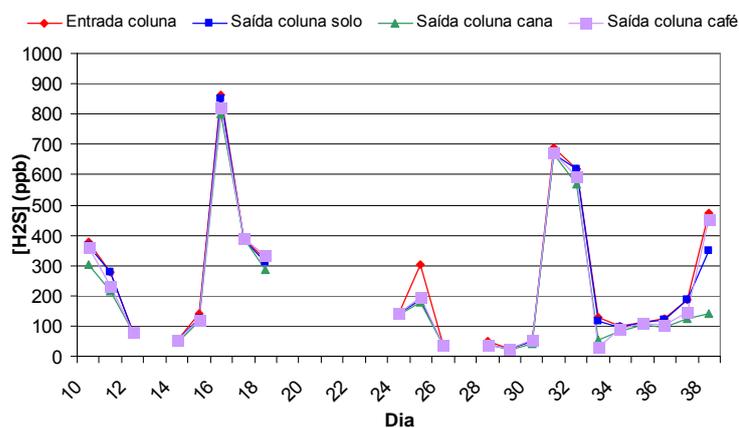


Figura 5.43: Concentração de H₂S na entrada e nas saídas das colunas umidificadoras - etapa II

Ao observar o gráfico, fica difícil distinguir as linhas das quatro séries representadas, o que significa que não há diferença significativa entre a concentração que entra na coluna e a que sai. Assim, pode-se afirmar que as colunas exerciam apenas a função de umedecer o fluxo de ar.

Outro indicativo da eficiência das colunas de água foi a perda do volume contido no tubo. Aproximadamente metade (2L) do volume presente na coluna era perdido e repostado com a frequência de 10 dias. O fluxo de ar saía então com teor de umidade acima de 95%.

Também avaliou-se a presença de sulfeto e ácido sulfídrico dissolvidos na água das colunas umidificadoras (Tabela 5.26). As concentrações encontradas são muito baixas, confirmando que não houve perda do poluente durante a passagem pela coluna de água.

Tabela 5.26- Análise de sulfeto na água das colunas.

Coluna umidificadora	S⁼ (mg/L)	H₂S (mg/L)
Solo	0,240	0,240
Cana	0,160	0,160
Café	0,260	0,260

A partir dessas análises, pode-se afirmar que, se houve dissolução do sulfeto gasoso para a água das colunas, este fenômeno não influenciou no funcionamento e conseqüente desempenho dos biofiltros.

Em outras etapas desta pesquisa também foram feitas avaliações da coluna umidificadora e o comportamento encontrado foi idêntico ao descrito nesta seção para a etapa II.

5.9 Avaliação do desempenho dos biofiltros nas diferentes cargas aplicadas

Foram construídos gráficos considerando todas as medições feitas para visualizar o comportamento dos biofiltros ao longo desta pesquisa (Figuras 5.43, 5.45 e 5.47). São apresentados também gráficos que relacionam a carga aplicada com a concentração do poluente na saída dos biofiltros (Figuras 5.44, 5.46 e 5.48).

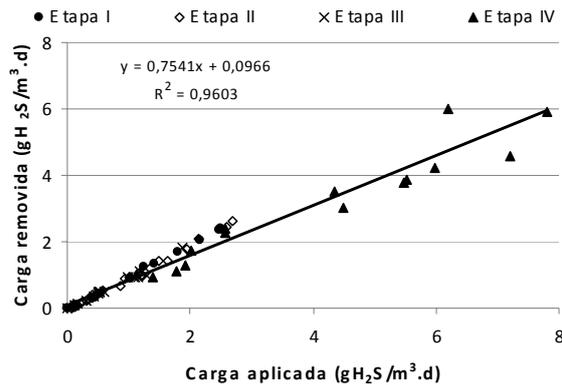


Figura 5.44: Eficiência de remoção com todas as etapas – filtro de solo.

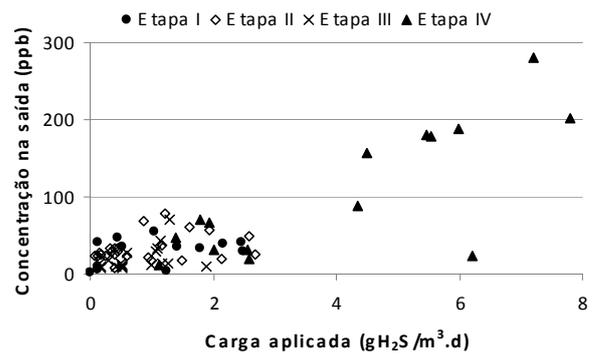


Figura 5.45: Relação da carga aplicada e da concentração de H_2S na saída – filtro de solo.

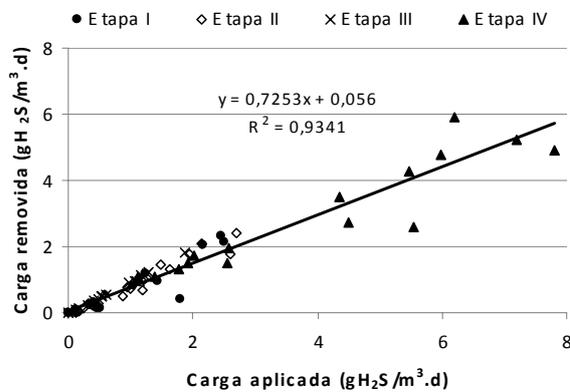


Figura 5.46: Eficiência de remoção com todas as etapas – filtro de cana.

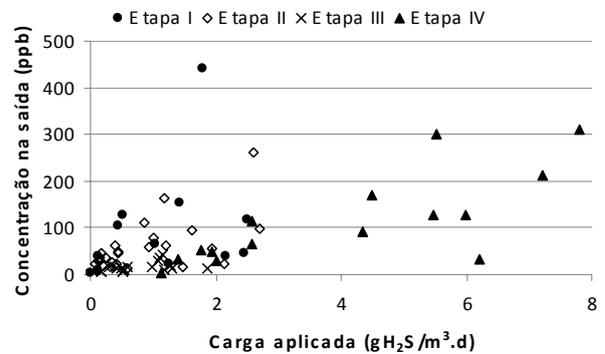


Figura 5.47: Relação da carga aplicada e da concentração de H_2S na saída – filtro de cana.

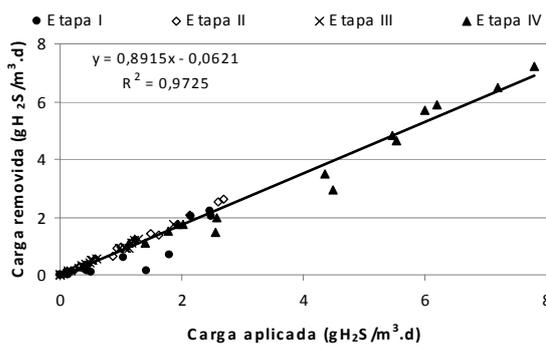


Figura 5.48: Eficiência de remoção com todas as etapas – filtro de café.

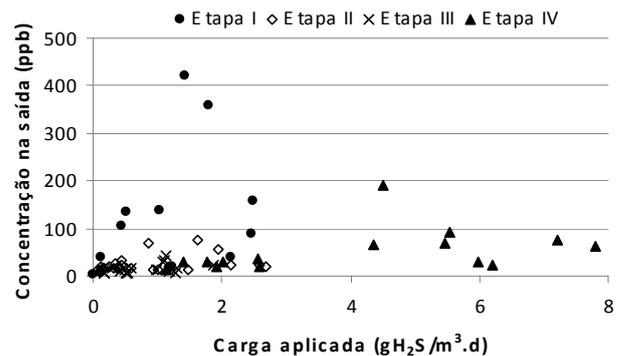


Figura 5.49: Relação da carga aplicada e da concentração de H_2S na saída – filtro de café.

Considerando a eficiência de cada filtro em cada uma das etapas e calculando-se uma média, tem-se que a remoção de H_2S foi acima de 85,0% para o biofiltro de solo, acima de 78% para o biofiltro de cana e acima de 83% para o biofiltro de café.

Outra informação a ser destacada é que os biofiltros de solo e cana apresentaram perda na eficiência de remoção quando a carga volumétrica aplicada foi maior que $3,0\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$, como pode ser visto pela posição dos pontos da etapa IV nos gráficos 5.43 e 5.45. Então, para eficiente remoção nesses casos o tempo de residência deve ser maior que o avaliado nesta pesquisa (37,7s). Com relação ao tempo de detenção para cargas até $3,0\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$, este pode ser reduzido para 25,12s sem perda da eficiência de remoção do poluente.

O biofiltro de café conseguiu remover H_2S de forma satisfatória, mesmo quando a carga aplicada esteve entre 3 e 8. Deve-se ressaltar a ocorrência de dois picos ocorrendo na etapa I.

5.10 Comparação com outros trabalhos

Para melhor visualizar o significado dos resultados encontrados por esta pesquisa elaborou-se uma Tabela (Tabela 5.27) com os dados dessa pesquisa e de outros trabalhos.

Tabela 5.27: Desempenho desta pesquisa e de outros trabalhos.

Pesquisa	Material Filtrante	Eficiência de Remoção (%)	Condições Operacionais	Observação
Belli Filho, 2000	Turfa orgânica natural	76-81	$T_S = 25/32 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ $T_{\text{aparente}} = 70/55 \text{ s}$ $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-5} / 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$	Tratou biogás de tanque séptico. Ensaio em campo.
Van Langehove, 2006	lixo orgânico + dolomita	>95	$Q = 33 \text{ L}/\text{min}$ $T_{\text{aparente}} = 36 \text{ s}$ $C_v = 134-607$	H_2S proveniente de cilindro (sintético). Ensaio de bancada.
Yang e Allen, 1994	Resíduos de várias fontes	>99	$T_{\text{aparente}} > 15 \text{ s}$ $C_v = 332-5544 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	H_2S proveniente de cilindro (sintético). Ensaio de bancada.
Morgan-Sagastume, 2005	Composto	80-100	$T_S = 74 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ $Q = 10/70 \text{ L}/\text{min}$ $T_{\text{aparente}} = 50 \text{ s}$ $C_v = 168 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	H_2S proveniente de cilindro (sintético). Ensaio de bancada.
Hartikaen, 2000	Mistura de turfas	95	$T_{\text{aparente}} = 29 \text{ s}$ $C_v = 15,4 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	Coletou ar de ETE e biofiltrou acrescido de H_2S sintético.
Galera, 2007	Composto + inóculo	100	$T_{\text{aparente}} = 25 \text{ s}$ $Q = 10 \text{ L}/\text{min}$ $C_v = 12-28,8 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	H_2S proveniente de solução de Na_2S . Ensaio de bancada.
Esta Pesquisa – Etapa I	Solo	91,0	$T_S = 114,6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ $T_{\text{aparente}} = 37,7 \text{ s}$ $Q = 15 \text{ L}/\text{min}$ $C_v = 1,07 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	Tratou biogás de estação elevatória. Ensaio em campo.
	Cana	73,0		
	Café	66,0		
Esta Pesquisa – Etapa II	Solo	88,0	$T_S = 114,6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ $T_{\text{aparente}} = 37,7 \text{ s}$ $Q = 15 \text{ L}/\text{min}$ $C_v = 1,2 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	
	Cana	79,0		
	Café	90,0		
Esta Pesquisa – Etapa III	Solo	89,0	$T_S = 114,6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ $T_{\text{aparente}} = 25,12 \text{ s}$ $Q = 15 \text{ L}/\text{min}$ $C_v = 0,73 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	
	Cana	91,0		
	Café	91,0		
Esta Pesquisa – Etapa IV	Solo	74,0	$T_S = 114,6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ $T_{\text{aparente}} = 12,56 \text{ s}$ $Q = 15 \text{ L}/\text{min}$ $C_v = 4,04 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	
	Cana	71,0		
	Café	88,0		

Legenda: T_S = taxa superficial; T_{aparente} = tempo de detenção aparente; Q = vazão de entrada de ar; C_v = carga volumétrica aplicada de poluente ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$); C_0 = concentração de entrada.

Analisando a Tabela 5.27, pode-se verificar que os resultados alcançados por esta pesquisa, que utilizou materiais residuais comuns e abundantes no Brasil, podem ser comparados aos obtidos na literatura mundial. Deve-se salientar que, em sua maioria, as pesquisas com biofiltros são feitas em laboratório, ou seja, com um controle de todas as variáveis que podem influenciar no seu desempenho.

Esta pesquisa foi realizada em campo, com biofiltros instalados na área da ETE, por isso, sujeitos às variações climatológicas e também ao bom funcionamento da estação elevatória.

5.11 Alterações nos Materiais Filtrantes

As alterações da composição físico-química dos materiais suporte durante o funcionamento dos biofiltros são apresentadas na Tabela 5.28.

Tabela 5.28 – Alterações dos materiais entre as etapas da pesquisa.

Amostra	Etapa da Pesquisa	pH	ST (%)	M.O. (%)	P (%)	C (%)	N (%)	C/N	Granulometria					
									Pedregulho Grosso	Pedregulho Fino	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Finos
Solo	Análise Prévia	6,94	79,1	9,50	47,0	10,71	0,47	23,0	-	-	-	-	-	-
	Final Etapa I	6,74	97,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Início Etapa II	6,78	81,1	6,58	47,0	10,71	0,47	23,0	0	27,87	22,19	32,84	17,08	0
	Final Etapa II	7,18	93,0	11,00	50,0	7,28	0,39	19,0	0	6,49	7,60	35,96	41,55	8,39
	Final Etapa III	7,46	91,0	8,90	51,0	9,10	0,20	45,5	0	5,27	9,37	38,86	39,41	7,07
	Final Etapa IV	6,76	93,6	6,84	42,0	7,58	0,24	31,6	0	4,04	10,4	41,90	37,97	5,69
Bagaço de Cana	Análise Prévia	5,74	49,7	97,49	85,0	44,39	0,21	211,0	-	-	-	-	-	-
	Final Etapa I	4,45	92,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Início Etapa II	2,88	49,8	99,73	85,0	44,39	0,21	211,0	0	34,05	61,08	3,37	0,72	0
	Final Etapa II	4,73	86,0	98,00	76,0	36,41	0,27	133,0	0	81,71	12,5	3,95	1,81	0
	Final Etapa III	5,94	53,0	97,00	75,0	46,97	0,29	161,6	0	92,69	5,00	1,60	0,71	0
	Final Etapa IV	5,59	86,4	97,70	70,0	43,94	0,30	146,5	0	89,67	8,06	1,45	0,80	0
Palha de Café + Lodo	Análise Prévia	3,40	77,1	93,0	97,0	48,98	2,02	24,0	-	-	-	-	-	-
	Final Etapa I	7,10	90,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Início Etapa II	5,34	85,9	85,78	97,0	48,98	2,02	24,0	0	50,60	46,48	2,91	0	0
	Final Etapa II	7,00	88,0	91,00	90,0	37,86	2,40	16,0	0	45,84	39,3	13,07	1,78	0
	Final Etapa III	7,62	84,0	91,00	92,0	43,94	1,51	29,1	0	60,76	34,14	2,28	0,13	2,69
	Final Etapa IV	7,50	84,0	92,80	91,0	42,42	1,93	21,9	0	59,69	38,69	1,62	0	0

De forma geral, o pH do bagaço de cana apresentou-se sempre mais ácido do que os outros materiais; mas todos os materiais mostraram uma tendência em manter seu pH na faixa neutra.

A etapa I serviu principalmente para indicar o comportamento dos materiais dentro do biofiltro. A perda de umidade pelo material, nesta etapa, foi muito grande e a partir desta informação decidiu-se inserir a coluna umidificadora, que funcionou como ferramenta para conter a perda de água pelos materiais.

Comparando-se a porcentagem de sólidos durante a etapa II com os resultados da etapa I, pode-se afirmar que a inserção da coluna umidificadora foi essencial para manutenção das condições ótimas dos materiais.

Quanto ao parâmetro de Matéria Orgânica, não houve diferença significativa entre as etapas, mas, analisando os valores de solo e palha de café+lodo, percebe-se um leve aumento do início da etapa II para as seguintes.

Em relação ao acompanhamento da Porosidade, pode-se observar que houve uma pequena variação entre as etapas, ficando o solo numa faixa entre 42-50, a cana de 70-85 e o café entre 90-97. É possível, inclusive, que essa variação seja decorrente da amostragem.

Os resultados obtidos para os nutrientes analisados são muito próximos dos encontrado por Matos (1998), como pode ser visto na Tabela 5.29.

Tabela 5.29 – Teor de C e N encontrados por Matos (1998).

Amostra	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	C/N
Bagaço de Cana	48,9	0,76	64,4
Palha de Café	52,9	1,47	36,0

Os fertilizantes orgânicos possuem valores desejáveis para sua aplicação na agricultura, segundo Kiehl (1985) se a relação C/N estiver entre 15 e 45 classifica-se como bom, caso em que se enquadram o solo e a palha de café, e se esta relação estiver acima de 45 considera-se indesejável, que é o caso do bagaço de cana.

A análise granulométrica ao longo desta pesquisa foi feita para acompanhar significativas alterações da forma física dos materiais, e a modificação mais visível ocorreu durante a etapa I. Comparando-se os valores do início e do fim da etapa I, pode-se perceber o aparecimento de uma maior porção de partículas finas (areia fina e finos) em todos os materiais.

A partir da etapa I as variações observadas não são significativas e podem ser atribuídas a amostragem.

6. Conclusões

- A taxa de emissão na Estação Elevatória da ETE-UFES foi medida com a metodologia de câmara de fluxo, e o valor médio encontrado foi de $0,6\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$.
 - A taxa de emissão foi estimada através do modelo matemático GPC e comparada com os valores medidos pela metodologia de câmara de fluxo. O modelo matemático forneceu valores da ordem de 10 vezes maiores que os encontrados pela metodologia da câmara de fluxo.
 - Os resíduos analisados (solo, cana e palha de café+lodo) possuem as características físico-químicas necessárias para utilização como meio suporte de biofiltros.
 - A eficiência de remoção dos biofiltros foi avaliada através da diferença de concentração de H_2S na entrada e na saída dos mesmos. Quando submetidos a uma carga média de $1,07\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ e tempo de detenção de $37,68\text{s}$, a eficiência de remoção alcançada foi de 91, 73 e 66% respectivamente para os biofiltros de solo, cana e café. Esses resultados referem-se ao sistema sem umidificação.
 - Segundo o teste estatístico ANOVA os biofiltros de solo, cana e café não se diferiram significativamente quando submetidos a uma carga média de $1,07\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ e tempo de detenção de $37,68\text{s}$.
 - Em uma segunda etapa da pesquisa a carga aplicada de poluente foi aumentada. A eficiência de remoção dos biofiltros, quando submetidos a uma carga média de $1,2\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ e tempo de detenção de $37,68\text{s}$, foi de 88, 79 e 90% respectivamente para os filtros de solo, cana e café. Nesta etapa, os biofiltros trabalharam com uma coluna umidificadora associada, formando um sistema de umidificação dos leitos
 - Segundo o teste estatístico ANOVA os biofiltros de cana e café se diferiram significativamente durante a etapa II, quando foram submetidos a uma carga média de $1,2\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ e tempo de detenção de $37,68\text{s}$.
 - Numa terceira etapa carga de poluente foi aumentada e o tempo de detenção reduzido. Nesta etapa a eficiência de remoção dos biofiltros, quando submetidos a uma carga média de $0,73\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ e tempo de detenção de $25,12\text{s}$, foi de 89, 91 e
-

91% respectivamente para os filtros de solo, cana e café. O sistema umidificador continuou atuando.

- Ao fim da etapa III foi aplicado o teste estatístico ANOVA. Segundo esse teste os biofiltros não se diferenciaram significativamente quando submetidos a uma carga média de $0,7\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ e tempo de detenção de 25,12s.

- Uma última avaliação dos biofiltros foi feita, constituindo a etapa IV, com carga do poluente maior que a da etapa III, o tempo de detenção menor que o da etapa III e manutenção do sistema umidificador. A eficiência de remoção dos biofiltros, nessa etapa, submetidos a uma carga média de $4,04\text{gH}_2\text{S}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ e tempo de detenção de 12,56s, foi de 74, 71 e 88% respectivamente para os filtros de solo, cana e café.

- Após a instalação da coluna umidificadora o biofiltro de palha de café obteve desempenho melhor que os biofiltros de cana e solo.

- Ao longo do período dessa pesquisa os biofiltros trabalharam em faixa de temperatura ótima ($20\text{-}35^\circ\text{C}$) para os microorganismos.

- Durante a etapa II foram coletadas amostras gasosas da entrada e da saída dos biofiltros a fim de realizar análise cromatográfica. O H_2S não foi detectado pelo equipamento, pois se encontrava em concentração abaixo da calibração do aparelho. Ainda assim, a análise de cromatografia gasosa confirmou a produção de CO_2 na biofiltro de cana, reforçando a hipótese de que este resíduo estava passando por processo de fermentação.

- Considerando todas as cargas volumétricas aplicadas durante este trabalho, a eficiência média de remoção foi de 85,5% para o filtro de solo, 78,5% para o de cana e 83,7% para o de café.

- A inserção da coluna umidificadora contribuiu para um aumento da eficiência de remoção do H_2S nos biofiltros.

- As colunas umidificadoras não influenciaram na remoção do ácido sulfídrico. e melhoraram o desempenho dos biofiltros.

- Não foram observadas alterações significativas nos materiais ao longo da pesquisa.

- Os três materiais analisados por esta pesquisa podem ser utilizados como leito filtrante em biofiltros desodorizadores.

7. Recomendações

- Avaliar a taxa de emissão observada com outras metodologias de medição direta.
 - Avaliar o desempenho de um biofiltro preenchido com bagaço de cana 10 dias após a moagem do caule, para evitar o processo de fermentação dentro do filtro.
 - Acompanhar a população microbiana dentro dos biofiltros.
 - Avaliar o tempo de vida útil dos materiais como leito de biofiltro.
-

8. Referências Bibliográficas

ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas. NBR 13600/96: Solo - Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440 graus Celsius. ABNT/CB 02, 1996.

ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas. NBR 6457/86: Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. ABNT/CB 02, 1986.

ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas. NBR 7181/84: Solo - Análise granulométrica ABNT/CB 02, 1984.

AEsΦy, A.; ODEGAARD, H and BENTZEN, G. The effect of sulphide and organic matter on the nitrification activity in a biofilm process. **Water. Science and Technology**, Vol. 37, nº 1, p. 115-122, 1998.

AGUA ONLINE – Revista digital da água, do saneamento e do meio ambiente. **Em busca de tecnologia contra odores das ETEs**. Ed. 315, 2006. Acesso em: 11/09/2006 às 10:00. Disponível em: <http://www.aguaonline.com.br/materias.php?id=2051&cid=1&edicao=315>

AL-SHAMMIRI, M. **Hydrogen sulfide emission from the Ardiyah sewage treatment plant in Kuwait**. Desalination, v. 170, p1-13, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION.- APHA **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Washington, DC: APHA, 1995.

ANTUNES, R.; MANO, A. P. Odores em estações de tratamento de águas residuais. In: Congresso da Água, Água - Qualidade de toda a Vida, 7., 2004, Lisboa. **Anais...** Lisboa: Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos (APRH), 2004.

ASCE e WEF. Odor Control in Wastewater Treatment Plants. American Society of Civil Engineers, 1995.

BELLI FILHO P^a.; WOLFF, D. B.; COSTA, R. H. R.; RIBEIRO, L. G. Odor e Biodesodorização em reatores anaeróbio. In: SILUBESA - Simpósio Luso-brasileiro de Saneamento Ambiental, 9., 2000, Porto Seguro-BA, **Anais...** Porto Seguro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), Associação Portuguesa de Recursos Hídricos (APRH) e Associação Portuguesa de Engenharia Sanitária e Ambiental (APESB), 2000.

BELLI FILHO, P. e LISBOA, H. M. L. Avaliação de Emissões Odorantes. Engenharia Sanitária e Ambiental. Nota técnica, vol.3, N° 3, pp 101-106, out/dez 1998.

BELLI FILHO, P.; COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; CORAUCCI FILHO, B.; LISBOA, H. M. **Tratamento de Odores em Sistemas de Esgotos Sanitários**. In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – Belo Horizonte: PROSAB, 2001. Cap. 8, p.455-490.

BELLI FILHO^b, P.; WOLFF, D. B.; COSTA, R. H. R.; RIBEIRO, L. G. Gestão de odores e biodesodorização em um sistema de tratamento de esgoto sanitário. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27., Porto Alegre, 2000. **Anais...** Porto Alegre: Associação Interamericana de engenharia Sanitária e Ambiental (AIDIS), 2000.

BOHN, H. Consider Biofiltration for Decontaminating Gases. Chemical Engineering Progress, **Air Pollution Control**, April, 1992.

BOON A. G. Septicity in sewers : causes, consequences and containment. **Water Science and Techonology**, vol. 31, n°7, p. 237-253, 1995.

BOS, A. Mass-producible and wireless wide-area networks of electronic noses: problems and solutions. **Water Science and Technology**, vol 50, n° 4, p. 153-160, 2004.

BOWKER, R.P.G. Biological odour control by diffusion into activated sludge basins. **Water Science and Technology**, vol 41, nº 6, p. 127-132, 2000.

BURGESS, J. E.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. **Biotechnology Advances**, Elsevier Science, vol.19, p. 35-63, 2001.

CANELA, Maria Cristina. **Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase de Compostos Causadores de Odor em Efluentes**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas-Campinas, outubro, 1999.

CARLSON, D. A.; LEISER, C. P. Soil beds for the control of sewage odors. **Journal Water Pollution Control Federation**, v.38, n 5, p. 829-840, 1966.

CARVALHO, C. M.; WOLFF, B. D.; RIBEIRO, L. G.; CHIARANDA, S. H.; COSTA, R. H. R.; BELLI FILHO, P. Biofiltração para desodorização em reatores anaeróbios. In: CONGRESSO DA ABES, 21., 2001, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 2001.

CHAN, WU-CHUNG e LU, MING-CUN. A new type filter material for biofilter: preparation and its characteristic analysis. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, nº 1, p. 7-17, 2005.

CHEREMISINOFF, P. N. 1992. **Industrial Odour Control**. Butterworth Heinemann, Ltd. Oxford.

CHERNICHARO, Carlos Augusto Lemos. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – vol 5: Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte – UFMG, 1997.

DELHOMÉNE, Marie-Caroline et al. Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed. **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 239-254, 2002.

EASTER, C.; QUIGLEY, C.; BURROWES, P.; WITHERSPOON, J.; APGAR, D. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, p. 93-104, 2005.

EPA - Environmental Protection Agency. Design Manual – **Odor and Corrosion in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants**. Center for environmental Research Information, U.S., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/1-85/018, 1985.

EPA - Environmental Protection Agency. **Odour impacts and Odour emission control measures for intensive agriculture**. R&D Report Series nº 14, 2001..

FNDAE – Fonds National Pour Le Developpement Des Adductions D'eau. Lutte Contre Les Odeurs De L'assainissement. Rédigé par Celine Debrieu. Office International de l'Eau SNIDE. Document technique nº 13, 02/07/2004.

FRECHEN, F. B. Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany. **Water Science and Technology**, vol 20, p:261-266, 1988.

FRECHEN, F. B. Odour emissions of wastewater treatment plants in West Germany. **Water Science and Technology**, vol 30, p:35-46, 1994.

GALERA, M. M.; CHO, E.; TUUGUU, E. PARK, S.; LEE, C.; G, W. Effects of pollutant concentration ratio on the simultaneous removal of NH₃, H₂S and toluene gases using rock wool-compost biofilter. *Journal of Hazardous Materials*.

GOSTELOW, P. e PARSONS. S. A. Sewage treatment works odour measurement. **Water Science and Tecnology**, vol 41, nº6, p: 33-40, 2000.

GOSTELOW^a, P.; PARSON, S. A.; STUETZ, R. M. Review Paper: Odour Measurements for sewage treatment works. *Wat Res*, vol. 35, nº 3, p. 579-597, 2001.

GOSTELOW^b, P.; PARSONS, S. A.; COBB, J. Development of an Odorant Emission Model for Sewage Treatment Works. **Water Science & Technology**, v.44, n.9, p.181-188, 2001.

GOVIND, R. Biofiltration: an innovative technology for the future 1999

HARTIKAINEN, T.; MARTIKAINEN, P. J.; OLKKONEN, M.; RUUSKANEN, J. Peat biofilters in long-term experiments for removing odorous sulphur compounds. **Water, Air and Soil Pollution**, ed. 133, p. 335-348, 2002.

JAAKKOLA, J. J.; VIKKA, V.; MARTTILA, O.; JAPPINEN, P.; HAAHTELA, T. The South Karelia Air Pollution Study: the effects of malodorous sulfur compounds from pulp mills on respiratory and other symptoms. **American Review of Respiratory Diseases**, 142:1344 -1350, 1990.

KIEHL, E. J. Fertilizantes orgânicos. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985, 492p.

KIKUCHI, R. Pilot-scale test of a soil filter for treatment of malodorous gas. **Soil Use and Management**, n. 16, p.211-214, 2000.

KLENBUSCH, M. R. **Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber – User's Guide**. U.S., EPA/600/8-86/008, Las Vegas, Nevad, February 1986.

LEITE, Valdei Duarte *et al.* Estimativa do potencial de corrosão e toxicidade e ocorrência de odores desagradáveis devido às espécies de enxofre presentes em águas residuárias. In: CONGRESSO DA ABES, 21., 2001, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 2001.

LISBOA, H. M.; SCHIRMER, W. N. **Determinação da taxa de emissão de gases inorgânicos odorantes (gás sulfídrico e amônia) a partir de lagoas de tratamento de efluentes utilizando câmara dinâmica de fluxo-caso de uma**

refinaria de petróleo. In: Congresso da ABES, 23, 2005, Campo Grande. **Anais...** Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 2005.

LOPES, Evenilson Soprani. **Modelagem matemática da emissão de sulfeto de hidrogênio em estações de tratamento de esgotos considerando os mecanismos de remoção por biodegradação e oxidação química.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

LUDUVICE, M. L.; PINTO, M. A. T.; NEDER, K. D. Controle de Odores em estações de Tratamento de Esgotos. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu, setembro de 1997.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock.** Edição: 10ª. São Paulo: Prentice Hall, 2004.

MATOS, A. T.; VIDIGAL, S. M. SEDIYAMA, M. A. N.; GARCIA, N. C. P.; RIBEIRO, M. F. Compostagem e alguns resíduos orgânicos, utilizando-se águas residuárias da suinocultura como fonte de nitrogênio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 2, nº 2, p. 199-203, 1998.

MCNEVIN, D. e BARFORD, J. Biofiltration as an odour abatement strategy. **Biochemical Engineering Journal**, 5, p: 231-242, 2000.

Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos.** p. 77, 2006.

MOHSENI, M.; ALLEN, D. G. Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds. **Chemical Engineering Science**, n 55, p. 1545-1558, 2000.

MORGAN-SAGASTUME, J. M.; NOYOLA, A. Hydrogen sulfide removal by compost

biofiltration: effect of mixing the filter media on operation factors. **Bioresource Technology**, 2005.

OTTEN, L.; AFZAL, M. T.; MAINVILLE, D. M. Biofiltration of odours: laboratory studies using butyric acid. **Advances in Environment Research**, n 8, p. 397-409, 2004.

RAHMÉ, Z. G.; ZYTNER, R. G.; CORSI, R. L.; MADANI-ISFAHANI, M. Predicting Oxygen Uptake and VOC Emissions at Enclosed Drop Structures. **Journal of Environmental Engineering-ASCE**, v. 123, n. 1, p. 47-53, 1997.

SÁ, Leandro Melo de. **Avaliação de metodologias para quantificação da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SANTOS, J. M.; SÁ, L. M.; REIS, N. C. Jr.; GONÇALVES, R. F.; SIQUEIRA, R. N. Modelling hydrogen sulphide emission in a WWTP with UASB reactor followed by aerobic biofilters. **Water Science & Technology**, v. 54, n. 9, p. 173-180. 2006.

SILVA, Heloísa Pinto da Motta e. **Transformações do enxofre nas fases líquida e gasosa de um biofiltro aerado submerso tratando efluente de um reator anaeróbio do tipo UASB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2003.

SMET, E.; LANGENHOVE, H., V. Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissions from the bio-industry. **Biodegradation**, 9, p:273-284, 1998.

SOSZYNSKI, S.; LORDI, D. T.; TATA, P.; ZENZ, D. R.; LUE-HING, C. Comparison of Estimated and Measured VOC Emissions from Large Publicly Owned Treatment Works. In: WATER ENVIRONMENT FEDERATION SPECIALTY CONFERENCE SERIES PROCEEDINGS, 1997, Houston, Texas. **Control of Odors and VOC**

Emissions. Alexandria: WEF, 1997. p. 4.1-4.11.

STUETZ, R. M.; FRECHEN, F.B. Odours in Wastewater Treatment Measurement, Modelling and Control. **IWA Publishing**, London, 2001.

TACLA, Rosangela Maria Brey. **Aproveitamento de resíduos industriais para a biofiltração do sulfeto de hidrogênio.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

VAN LANGENHOV, H.; SERCU, B.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. H₂S degradation is reflected by both the activity and composition of the microbial community in a compost biofilter. *Environmental Biotechnology. Appl. Microbiol. Biotechnol*, v. 253, n. 6, 2006.

VERONEZ, Fernanda Aparecida. **Desempenho de um reator UASB tratando esgoto sanitário e realizando concomitantemente o adensamento e a digestão do lodo de descarte de biofiltros aerados submersos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.

VETTORI, L. Método de análise de solo. EPE: Boletim técnico, n. 7, Rio de Janeiro, p. 24, 1969.

VISSER, A. Anaerobic treatment of sulphate containing waste water. In: International course on anaerobic treatment. Wageningen Agricultural University / IHE Delf. Wageningen, 17-28 Jul, 1995.

VON SPERLING, M. Princípios do Tratamento Biológico das Águas Residuárias: Introdução a Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgoto. DESA, v. 1, ed.3º, cap. 7, 2005.

WANG, Z.; GOVIND, R. Review of Biofiltration – Effect of Support Media on Biofilter Performance. NRMRL, U.S. Environmental Protection Agency, 26 West M. L. King Drive, Cincinnati, OH 45268, 1996

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

WHO - World Health Organization. **Hydrogen Sulfide**. Air Quality Guidelines, ed. 2^a, Copenhagen, 2000.

WHO - World Health Organization. **Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects**. Concise International Chemical Assessment Document 53. Geneva, 2003.

WILLERS, H. et al. Monitoring of biological odour filtration in closed environments with olfactometry and an electronic nose. **Water Science and Technology**, vol 50, n° 4, p. 93-100, 2004.

WILSON, G. E.; HUANG, Y. C. e SCHROEPFER, W. Atmospheric Sublayer transport and odor control. **Journal Environmental Engineering Div.**; Proc. Am. Soc. Civil Eng. 106, p. 989-401, 1980.

WU, G.; CHABOT, J. C.; CARON, J. J. ; HEITZ, M. Biological elimination of Volatile Organic Compounds from Waste Gases in a Biofilter. **Water, Air and Soil Pollution**, 101, p:69-78, 1998.

YANG, Y. e ALLEN, E. R. Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide 1. Design and Operation Parameters. **Air & Waste Management Association**, v.44, p.863-868, 1994.

YUMONO, A. S.; LAMMERS, P. S. Odor Pollution in the Environment and the Detection Instrumentation. **Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development**, vol 4, July, 2004.

Anexo A

Seqüência de equações descritas por Gostelow et al (2001) para estimar a taxa de emissão em quedas d'água. A taxa de emissão (R_v) é dada pela equação A.1, dada em miligramas por segundo ($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$).

$$R_v = - C_0 \cdot Q \left(1 - \frac{1}{r} \right) \quad \text{Equação A.1}$$

Onde;

C_0 = concentração (g/m^3) do contaminante no afluente,

Q = vazão do líquido (m^3/s);

r = dado pela equação A.2.

$$r = \left(r_{O_2} \right)^\psi \quad \text{Equação A.2}$$

Onde;

$$r_{O_2} = \exp \left(0,731Z^{0,784} Q^{-0,139} \right) \quad \text{Equação A.3}$$

e

$$\psi = \left(\frac{D_{L,i}}{D_{L,O_2}} \right)^n \left[1 + \frac{1}{H_c \cdot K_G / K_L} \right]^{-1} \quad \text{Equação A.4}$$

Onde;

$D_{L,i}$ = representa a difusividade molecular do H_2S na água (cm^2/s),

D_{L,O_2} = representa a difusividade molecular do O_2 na água (cm^2/s),

K_G/K_L = coeficientes de transferência de massa (m/s) das fases líquida e gasosa respectivamente. Nesta pesquisa considerou-se igual a 1,75,

H_c = constante da lei de Henry para o H_2S ($\text{m}^3_{\text{liq}}/\text{m}^3_{\text{gasoso}}$), dado pela equação A.5.;

$$H_c = \frac{H}{RT} \quad \text{Equação A.5}$$

Sendo:

R = constante universal dos gases ($8,2 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T = temperatura do esgoto em Kelvin,

H = constante da lei de Henry nas CNTP ($0,023 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Anexo B

Teste da Porosidade

Porosidade de um material é a relação entre o volume de vazios e o volume total ocupado pelo material; geralmente é expresso em porcentagem. A porosidade está em relação íntima com a granulometria e com a forma dos grãos (GARCEZ, 1988).

- Procedimento

Em um recipiente de volume total conhecido (V_t) coloca-se cuidadosamente o material desejado. Este deve ser inserido da mesma forma (picado, inteiro, pulverizado,...) que foi utilizado no experimento. Deve-se tomar cuidado para não pressionar o material no recipiente, pois isto pode fornecer uma medição falsa do volume ocupado.

Em seguida, adiciona-se água lentamente no recipiente de forma que a água ocupe os espaços vazios deixados pelo material. A água deve ser adicionada com o auxílio de uma proveta para se quantificar o volume gasto (V_v).

Por fim, através da equação:

$$P = \frac{V_v}{V_t}$$

encontra-se a porosidade (P).

Anexo C

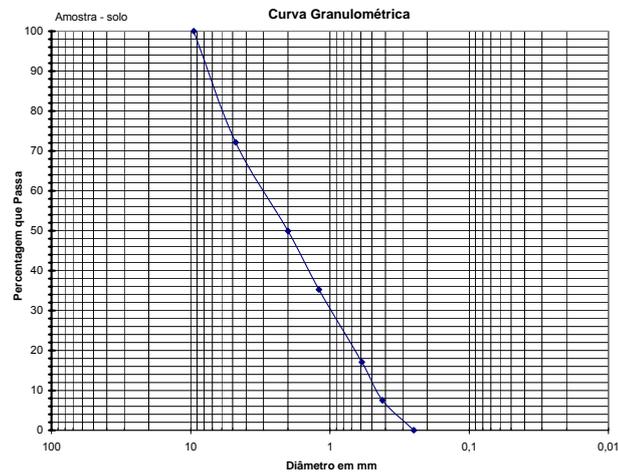
Tabela: Dados do estudo de comparação da taxa de emissão observada e estimada na estação elevatória.

n	Data	GPC					Observado					Erro relativo (%)
		Vazão esgoto L/s	Temperatura esgoto		[H ₂ S] _{líquido} (mg/L)	Taxa de emissão (mg/s)	[H ₂ S] _{gasoso} (ppm)	Temperatura câmara		[H ₂ S] _{gasoso} (mg/L)	Taxa de emissão (mg/s)	
			°C	K				°C	K			
1	9/8	0,03	27	300,15	0,853	0,00197	0,069	33	306,15	0,00009	0,00007	2708,26
2	10/8	0,38	26	299,15	0,853	0,01774	0,55	28,5	301,65	0,00076	0,00057	3029,85
3	15/8	0,18	26	299,15	0,827	0,00901	0,497	39	312,15	0,00066	0,00049	1719,91
4	22/8	0,045	27	300,15	0,933	0,00306	0,385	35	308,15	0,00052	0,00039	686,99
5	24/8	0,02	25	298,15	0,707	0,00115	0,315	37	310,15	0,00042	0,00032	264,22
6	28/8	0,02	26	299,15	0,693	0,00113	0,329	37,5	310,65	0,00044	0,00033	241,95
7	28/9	0,04	27	300,15	0,507	0,00150	0,52	41	314,15	0,00069	0,00051	191,48
8	5/10	0,13	26	299,15	0,84	0,00690	0,57	45	318,15	0,00074	0,00056	1139,56
9	8/10	0,029	30	303,15	0,507	0,00113	0,375	43	316,15	0,00049	0,00037	206,73
10	9/10	0,05	30	303,15	0,827	0,00296	0,59	37	310,15	0,00079	0,00059	400,10
11	18/10	0,11	31	304,15	0,773	0,00546	0,524	32	305,15	0,00071	0,00053	923,64
12	19/10	0,03	30	303,15	0,933	0,00214	0,754	32	305,15	0,00102	0,00077	179,04
13	23/10	0,023	29	302,15	0,747	0,00136	0,15	36	309,15	0,00020	0,00015	804,86
14	25/10	0,11	30,5	303,65	1,8	0,01273	0,8	31	304,15	0,00109	0,00082	1457,12
15	29/10	0,18	31	304,15	1,067	0,01155	0,71	35	308,15	0,00095	0,00072	1512,67
16	30/10	0,16	31	304,15	0,52	0,00508	0,188	37	310,15	0,00025	0,00019	2597,95
17	1/11	0,25	32	305,15	0,813	0,01168	0,73	40	313,15	0,00097	0,00072	1511,76
Média					0,8353	0,0057				0,0005		1151,54
Variância					0,0855	2,61E-05				4,84E-08		877981,01
Desvio Pad.					0,2924	0,0051				0,0002		937,01
Máximo					1,800	0,0177				0,0008		3029,86
Mínimo					0,5070	0,0011				0,0001		179,05

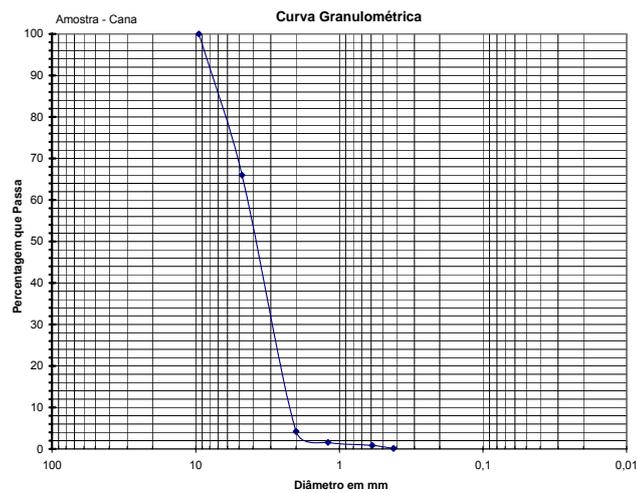
Anexo D

Curvas granulométricas dos materiais filtrantes.

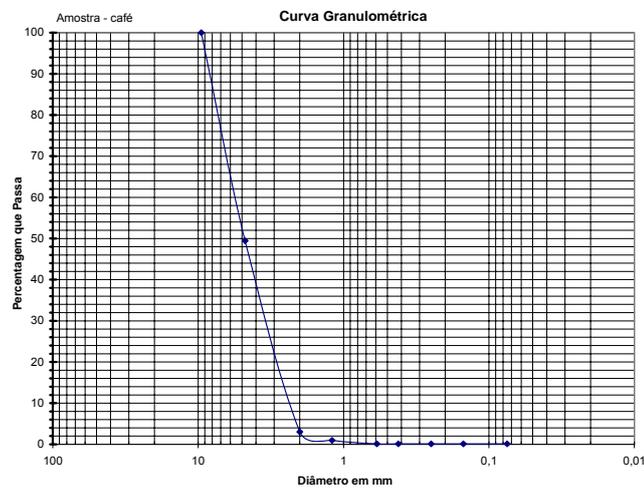
- Início Etapa II



Curva granulométrica do solo.

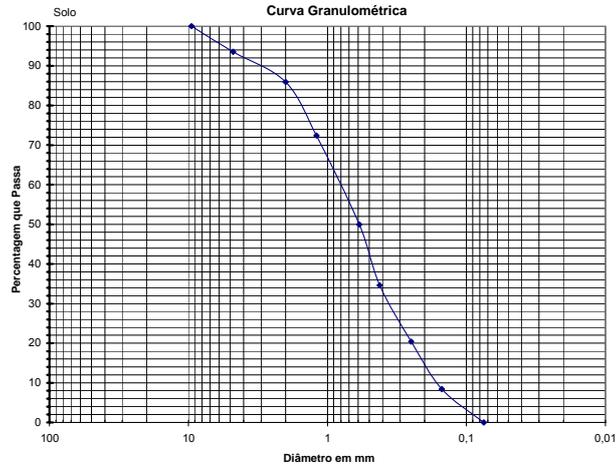


Curva granulométrica da cana picada.

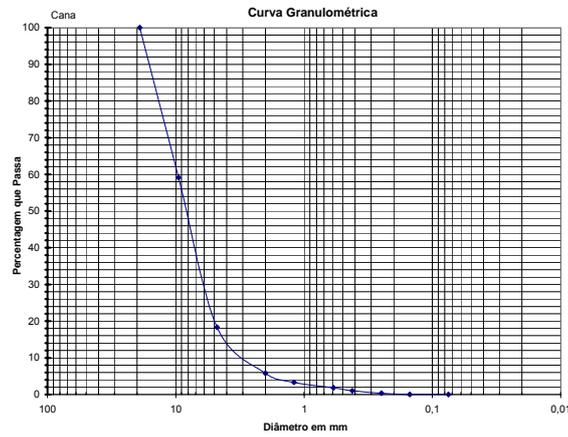


Curva granulométrica da palha de café.

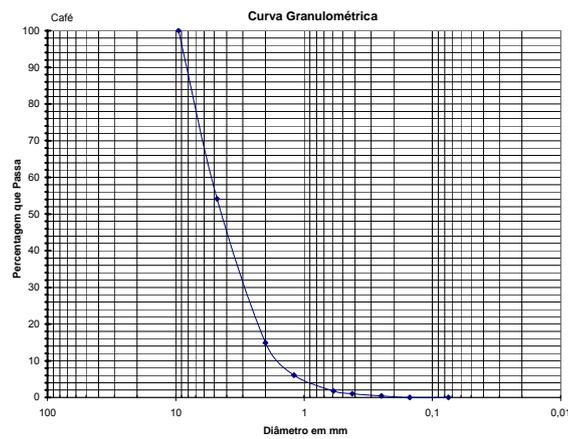
- Final Etapa II



Curva granulométrica do solo.

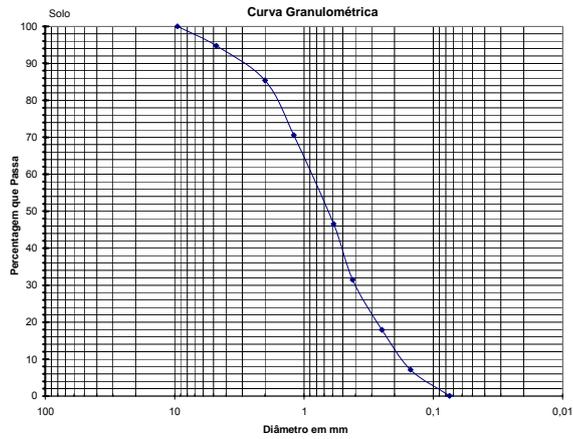


Curva granulométrica da cana picada.

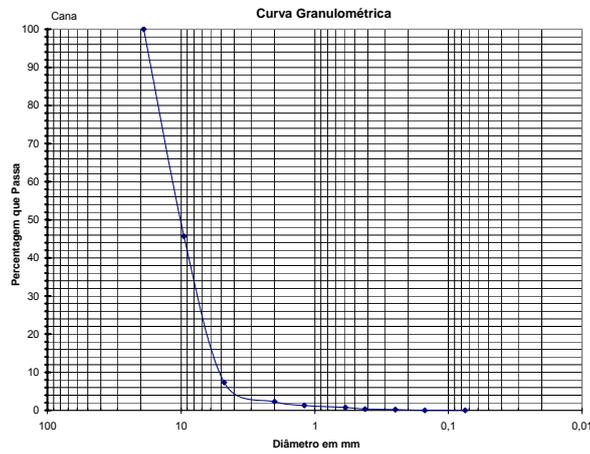


Curva granulométrica da palha de café.

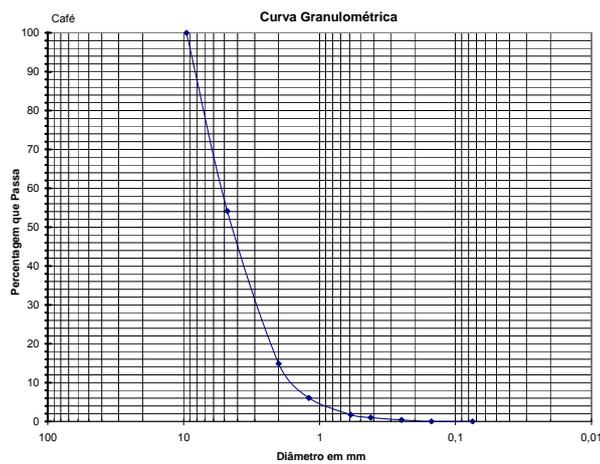
- Final Etapa III



Curva granulométrica do solo.

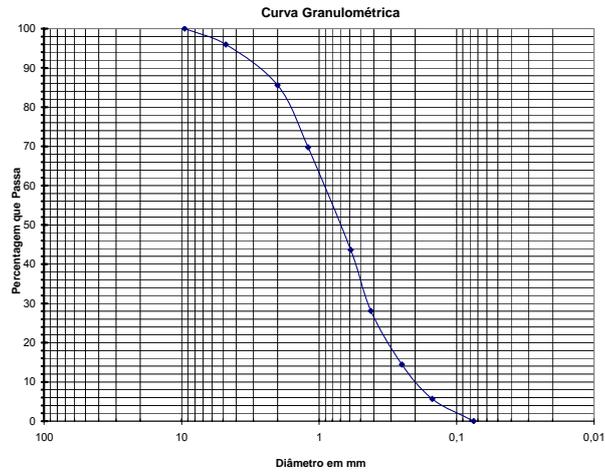


Curva granulométrica da cana picada.

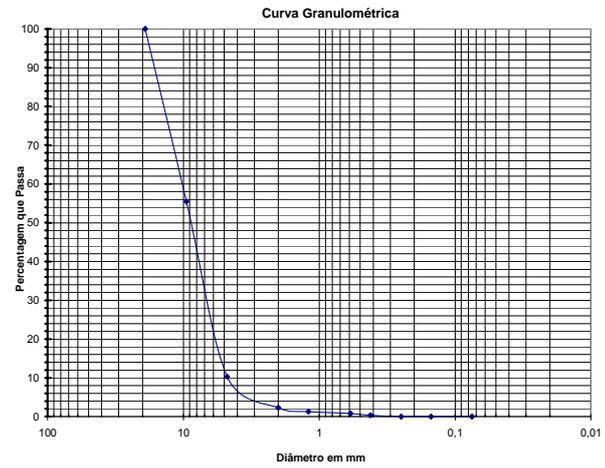


Curva granulométrica da palha de café.

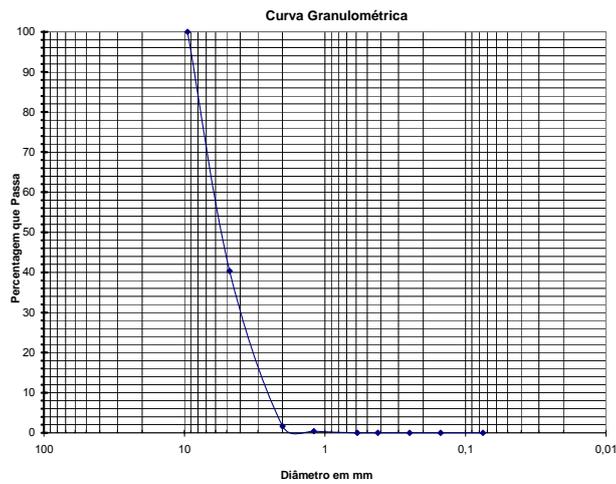
- Final Etapa IV



Curva granulométrica do solo.



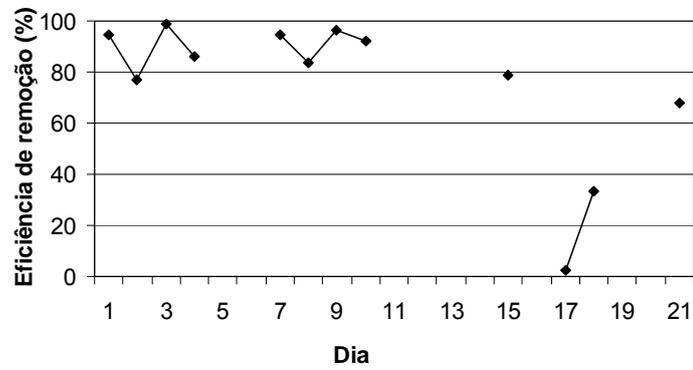
Curva granulométrica da cana picada.



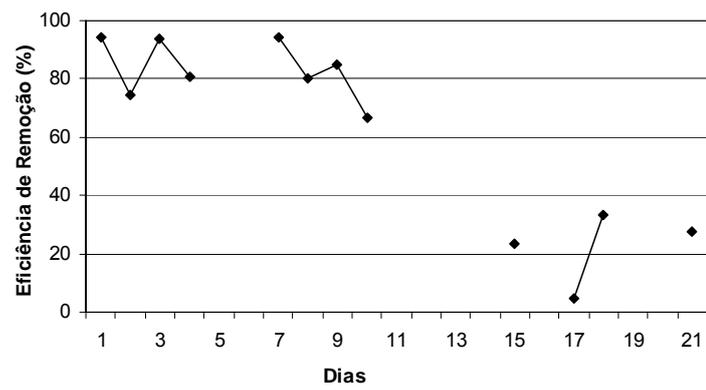
Curva granulométrica da palha de café.

Anexo E

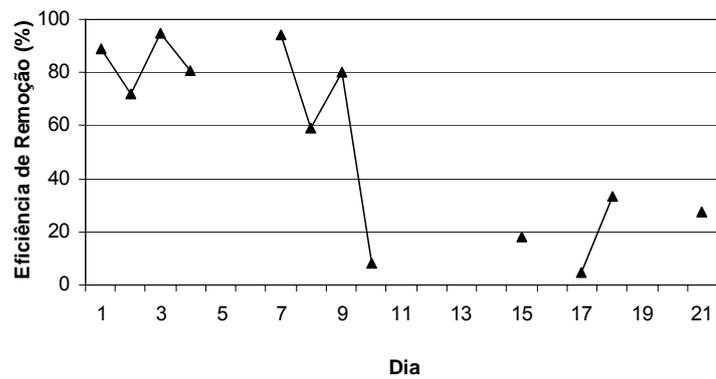
Gráficos da Eficiência de remoção do H₂S – Etapa I.



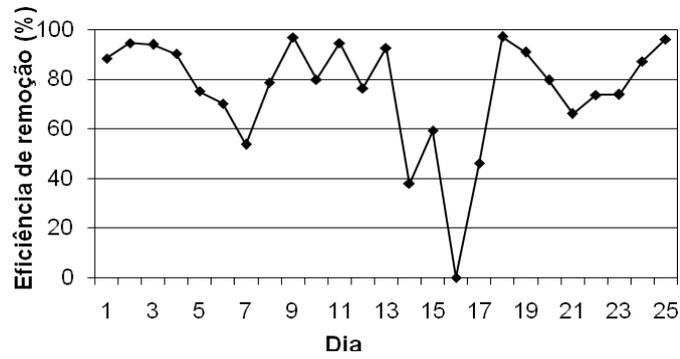
Biofiltro de Solo



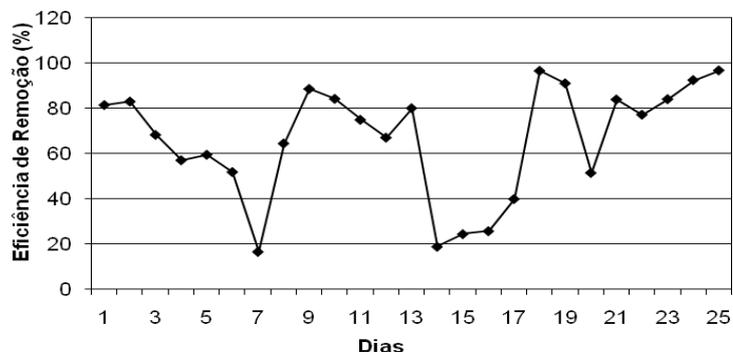
Biofiltro de Cana



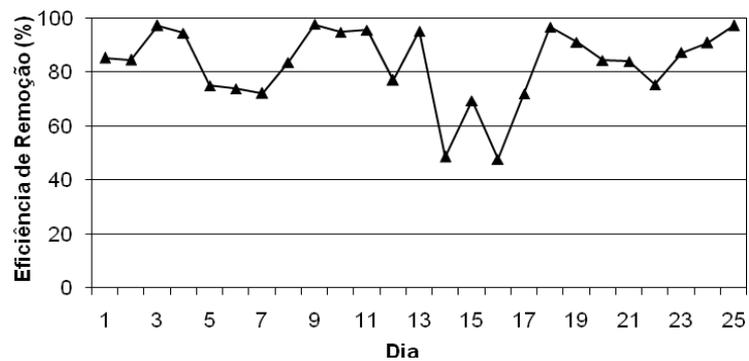
Biofiltro de Café

Gráficos da Eficiência de remoção do H₂S – Etapa II.

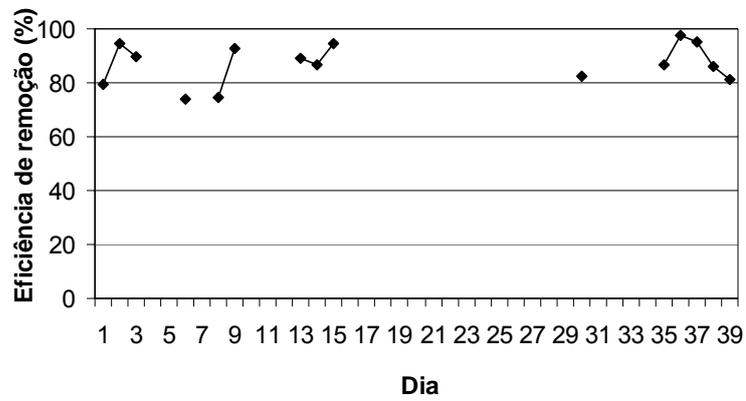
Biofiltro de Solo



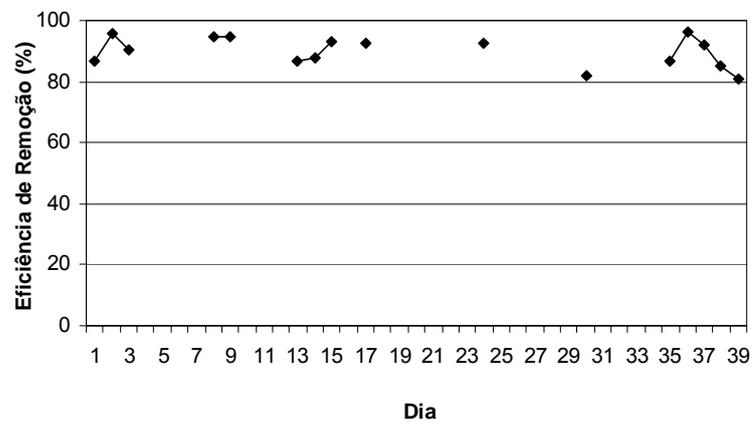
Biofiltro de Cana



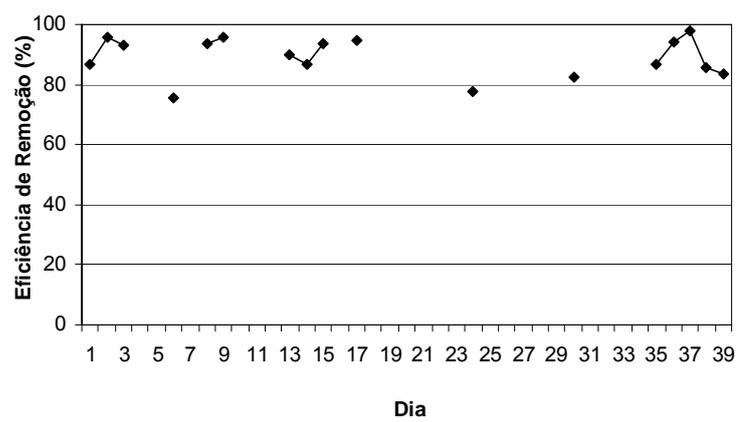
Biofiltro de Café

Gráficos da Eficiência de remoção do H₂S – Etapa III.

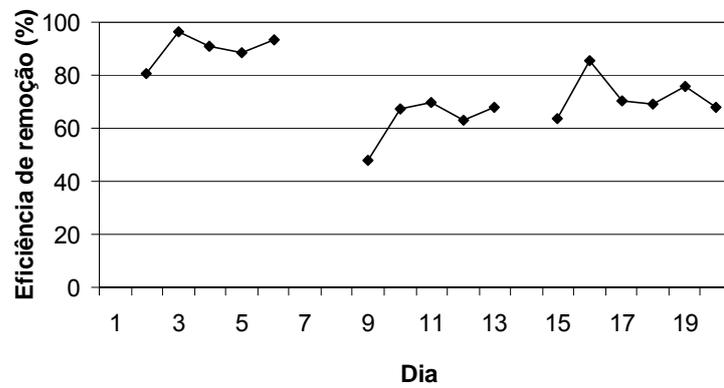
Biofiltro de Solo



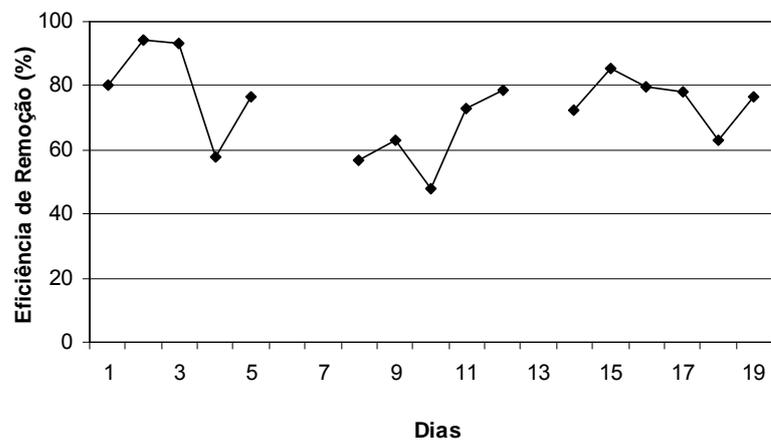
Biofiltro de Cana



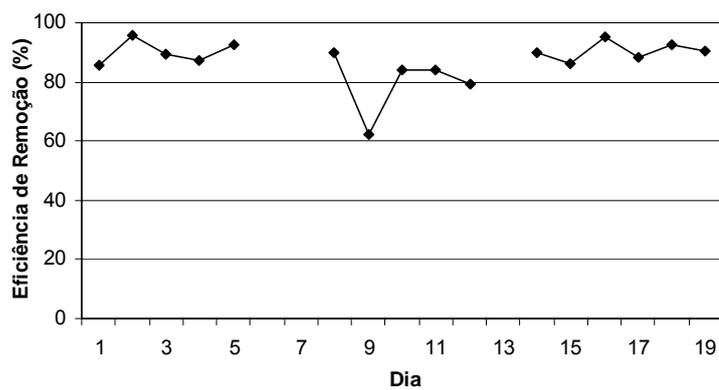
Biofiltro de Café

Gráficos da Eficiência de remoção do H₂S – Etapa IV.

Biofiltro de Solo



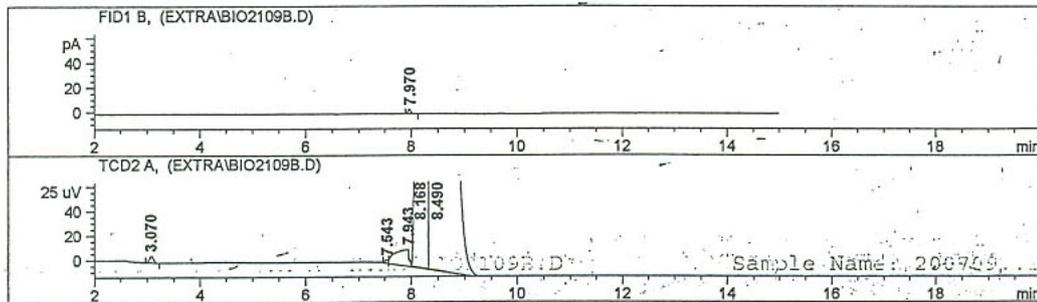
Biofiltro de Cana



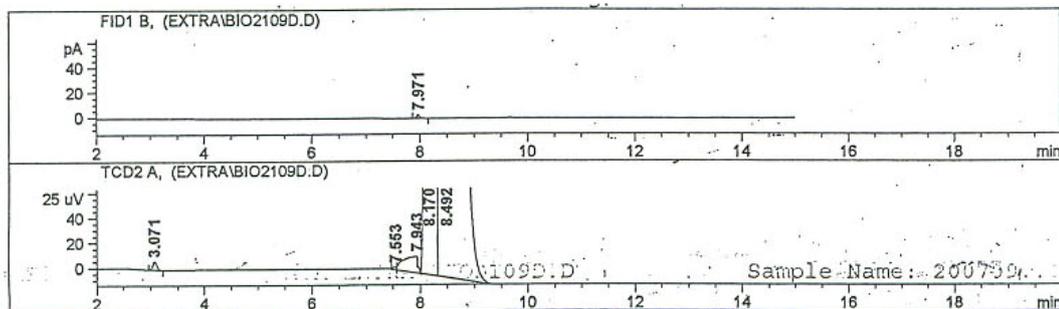
Biofiltro de Café

Anexo F

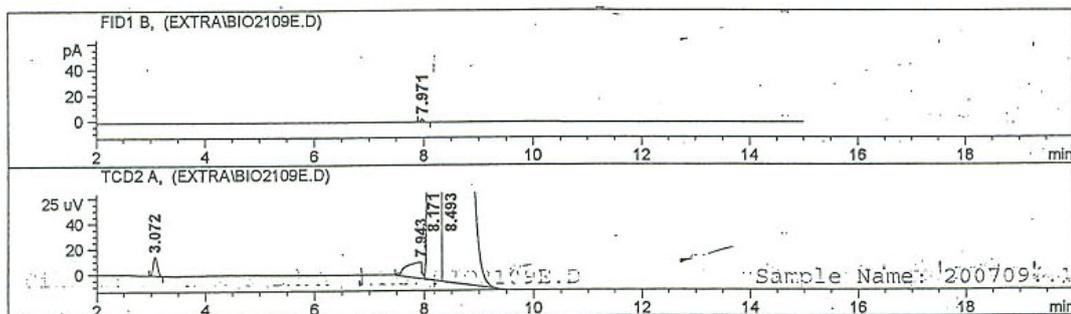
Gráficos da análise cromatográfica – 1º Semana.



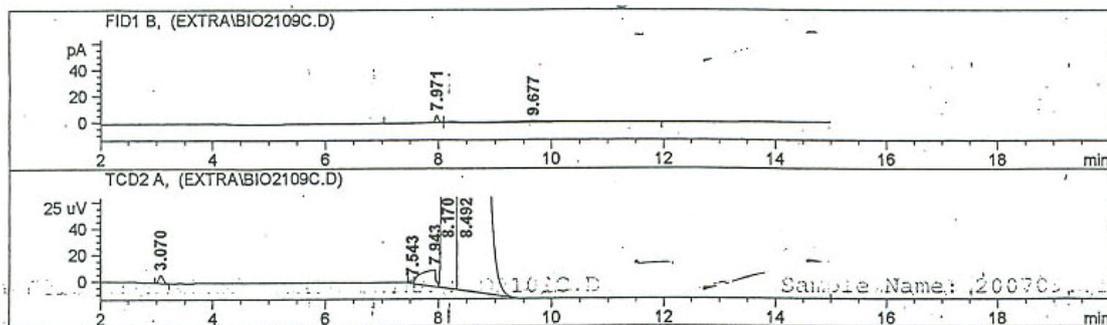
Cromatografia gasosa da atmosfera da câmara.



Cromatografia gasosa da saída do biofiltro de solo.

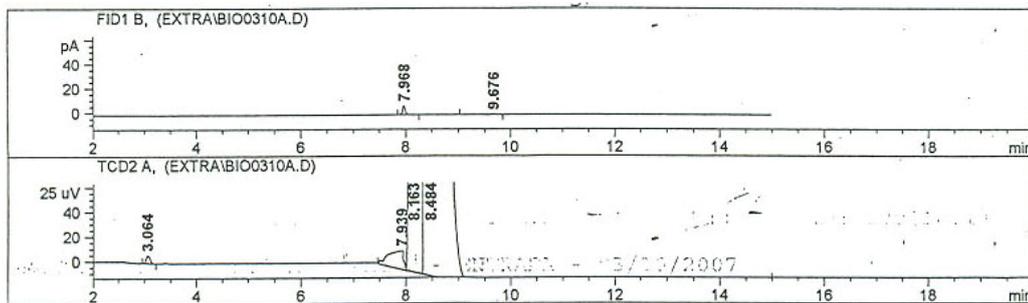


Cromatografia gasosa da saída do biofiltro de cana.

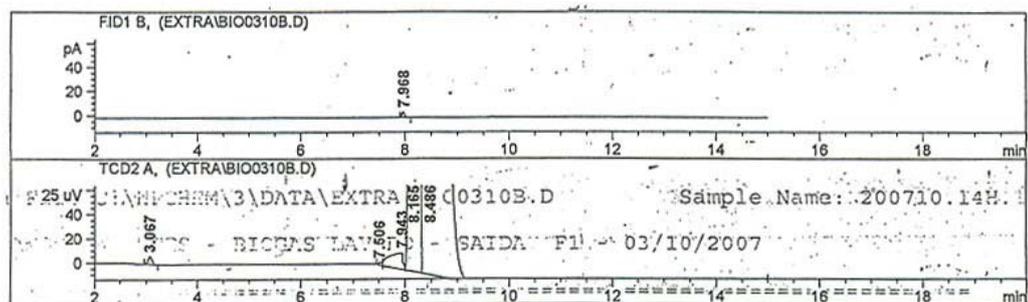


Cromatografia gasosa da saída do biofiltro de café.

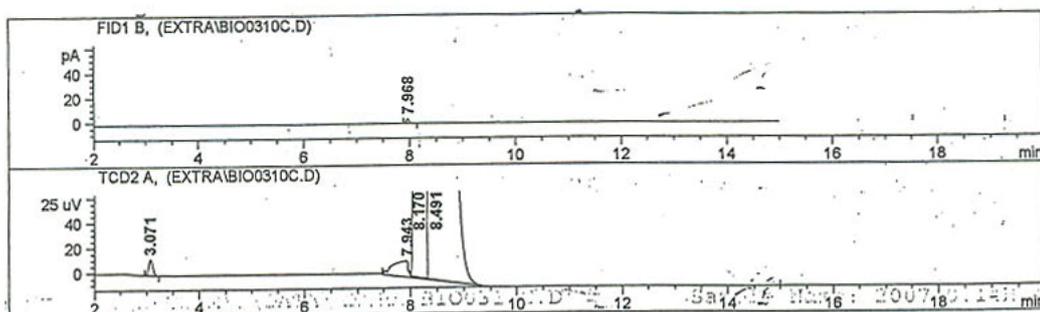
Gráficos da análise cromatográfica – 2º Semana.



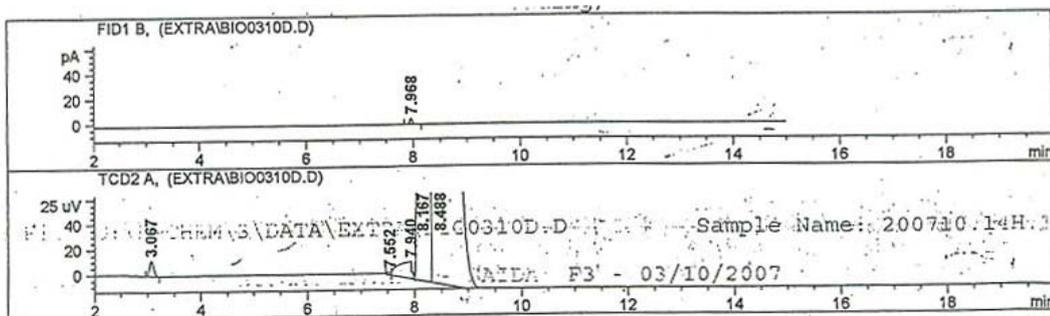
Cromatografia gasosa da atmosfera da câmara.



Cromatografia gasosa da saída do biofiltro de solo.



Cromatografia gasosa da saída do biofiltro de cana.



Cromatografia gasosa da saída do biofiltro de café.