

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

KENYO COLNAGO DOS SANTOS

**UTILIZAÇÃO DE ALGORITMO GENÉTICO PARA CALIBRAÇÃO
DE MODELO DE EMISSÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO COM REATOR UASB
E BIOFILTROS AERADOS SUBMERSOS**

VITÓRIA, ES

2007

KENYO COLNAGO DOS SANTOS

**UTILIZAÇÃO DE ALGORITMO GENÉTICO PARA CALIBRAÇÃO
DE MODELO DE EMISSÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO COM REATOR UASB
E BIOFILTROS AERADOS SUBMERSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental, área de concentração em Poluição do Ar.

Orientador: Prof^ª. Ph.D. Jane Méri Santos

Co-Orientador: Prof. Dr. Alberto Ferreira De Souza

VITÓRIA, ES

2007

KENYO COLNAGO DOS SANTOS

**UTILIZAÇÃO DE ALGORITMO GENÉTICO PARA CALIBRAÇÃO
DE MODELO DE EMISSÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO COM REATOR UASB
E BIOFILTROS AERADOS SUBMERSOS**

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 Poluição do Ar.

Aprovada, em 28 de setembro de 2007.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Ph.D. Jane Méri Santos
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Orientadora

Prof. Ph.D. Alberto Ferreira De Souza
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Co-Orientador

Prof. Ph.D. Ing. Ricardo Franci Gonçalves
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Examinador Interno

Prof^a. Dra. Raquel Machado Borges
Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo (CEFETES)
Examinadora Externa

FICHA CATALOGRÁFICA

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

S237u Santos, Kenyo Colnago dos -1980
Utilização de algoritmo genético para calibração de modelo de emissão de sulfeto de hidrogênio em estação de tratamento de esgoto com reator UASB e biofiltros aerados submersos / Kenyo Colnago dos Santos. – 2007.
184 f. : il.

Orientadora: Jane Méri Santos.
Co-Orientador: Alberto Ferreira De Souza.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Controle de odor. 2. Algoritmos genéticos. 3. Esgotos. 4. Sulfetos. I. Santos, Jane Méri. II. Souza, Alberto Ferreira de. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL O ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE – O AUTOR.

Dedico este trabalho
A Deus primeiramente, pela força interior que me guia e me faz acreditar.
Aos meus pais José Domingos e Estella, pelo apoio irrestrito ao meu crescimento intelectual.
A minha noiva Kely, pelo amor e apoio constante.
E a todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse conquistar essa vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço essa conquista primeiramente a Deus, pois é Ele o meu guia...

Aos meus pais, José Domingos e Estella Colnago, que tanto me ajudaram afetivamente, financeiramente e emocionalmente. Agradeço também aos meus irmãos Alvimar, Kelso e Josela.

A minha querida noiva Kely Bazzarella, que sempre esteve ao meu lado me incentivando e dando força. Agradeço também a todos de sua família.

A minha orientadora Prof^ª. Jane Méri Santos, pela competência nos ensinamentos, cobranças, paciência e valiosa ajuda.

Ao meu co-orientador Prof. Alberto Ferreira de Souza, extremamente importante nesse trabalho.

Agradeço a todos os professores que tive no Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), em especial aos professores Neyval Costa Reis Júnior e Maxuel Marcos Rocha Pereira, com os quais obtive ajuda irrestrita e conhecimentos variados.

Aos membros da Banca Examinadora por aceitar integrá-la. Agradeço excessivamente à ilustre examinadora externa, Prof^ª. Raquel Machado Borges, que contribuiu efetivamente no aperfeiçoamento desse trabalho, demonstrando todo seu conhecimento e compreensão. Agradeço também ao ilustre examinador interno, Prof. Ricardo Franci Gonçalves, que descreveu de forma precisa todos os pontos necessários para que o trabalho ficasse com a qualidade desejada.

Aos funcionários do PPGEA, em particular Rose, Penha e Maria Docarmo. Agradeço também aos monitores do laboratório de informática, Douglas, Rodrigo e Fernandinho.

Aos colegas do PPGEA, pela ajuda quase cotidiana no que se refere a estudos e, principalmente, pelas horas agradáveis em que nada falamos sobre trabalhos acadêmicos, em especial Maurício, Alexsander, Leandro Melo, Sartin, Sérgio Gonzalez, Elisa, Fernanda, Otávio, Weslei, Geovane, Alexandre, Marjore, Eduardo Subtil, Kamila, Simone...

A todos os novos amigos da Graduação em Engenharia Ambiental da UFES, em especial Eudrades, Brígida, Eduardo, Carol, Lorena, Elieser...

Aos amigos Maurício Sartori, Lucas e Patrick, grandes companheiros de trabalho e de conversas. Agradeço também aos amigos Fausão e Igor Nerd Core, que sempre estiveram dispostos a ajudar.

As estagiárias e amigas Ana Luiza e Larissa, que sempre se empenharam em me ajudar.

Aos amigos que conquistei no Curso de Formação da Petrobras, que estiveram ao meu lado no momento mais difícil dessa etapa de minha vida.

E finalmente agradeço aos obstáculos, pois me proporcionaram imensa alegria ao saber que consegui ultrapassá-los.

O meu sincero muito obrigado.

"Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão resultados."
Mahatma Ghandi

RESUMO

COLNAGO, K. S. **Utilização de Algoritmo Genético para Calibração de Modelo de Emissão de Sulfeto de Hidrogênio em Estação de Tratamento de Esgoto com Reator UASB e Biofiltros Aerados Submersos.** Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil – Setembro, 2007.

Algumas Estações de Tratamento de Esgotos já possuem equipamentos e processos que reduzem as emissões de gases odorantes, entretanto, a população circunvizinha a esse tipo de empreendimento ainda pode ser afetada, visto que o sistema olfativo humano é capaz de perceber a presença de odores em concentrações extremamente baixas e em curtos intervalos de tempo. A estimativa da emissão de gases odorantes em ETE pode ser obtida através de modelos matemáticos que envolvem um balanço de massa em cada unidade da ETE, onde equações empíricas simulam os fenômenos físicos, químicos e biológicos (volatilização, *stripping*, adsorção, absorção, biodegradação e oxidação química) responsáveis pela remoção dos gases odorantes dissolvidos na massa de esgoto. Lopes (2005) adaptou um modelo de emissão para estimar a concentração e as taxas de remoção e emissão de H₂S a partir de uma ETE do tipo compacta, composta por digestor anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) associado a um biofiltro aerado submerso (BF). Apesar dos bons resultados apresentados pelo modelo de emissão adaptado, foi verificada a necessidade de sua calibração devido ao uso de parâmetros empíricos obtidos a partir de outros trabalhos que utilizaram outros tipos de ETE. O objetivo deste trabalho consiste na calibração do modelo de emissão adaptado e avaliado por Lopes (2005) através do uso da técnica de algoritmo genético (AG), responsável por reestimar alguns parâmetros associados às equações empíricas do modelo. Os resultados obtidos revelaram que os parâmetros associados à transferência global de massa entre a fase líquida e a fase gasosa diminuíram em torno de 25% após a calibração; o parâmetro associado à correção do oxigênio para H₂S aumentou em 66.6%; e o parâmetro associado à biodegradação (remoção de H₂S na fase líquida do BF) não sofreu alteração significativa após a calibração do modelo. As novas estimativas da concentração de H₂S nas unidades estação elevatória (EE), caixa de areia (CA), UASB e BF, aproximaram-se das concentrações medidas por Sá (2004), comparando com as concentrações estimadas antes da calibração do modelo de emissão, em 0.51%, 0.25%, 0.29% e 1.96%, respectivamente. Em relação as taxas de emissão de H₂S estimadas após a calibração do modelo de emissão, houve uma redução de 23% na EE, 11.6% na CA, 1.2% no UASB, 10.5% na CDV e 12.6% no BF, comparando com as taxas de emissão estimadas antes da calibração do modelo.

PALAVRAS-CHAVE: Odor, algoritmo genético, tratamento de esgotos, sulfeto de hidrogênio, emissão atmosférica, modelos de emissão.

ABSTRACT

COLNAGO, K. S. Use of Genetic Algorithm for Calibration of Hydrogen Sulfide Emission Model in Wastewater Treatment Plants with UASB Reactor and Submerged Aired Biofilters. Master Program Dissertation Final Paper - Post Graduation Course on Environmental Engineering at the Technological Center of the Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brazil – September, 2007.

Some wastewater treatment plants already have equipments and processes that reduce emissions of odorant gases, however, the population surrounding this type of plant can still be affected by it, due to the fact that human olfactory system is capable of perceiving the presence of odors in extremely low concentrations and short time interval.. The estimative of the odorant gases emission in WWTP can be obtained through mathematical models which involve a balance of mass in each of the WWTP units, where empirical equations simulate the physical, chemical and biological phenomena (volatilization, stripping, adsorption, absorption, biodegradation and chemical oxidation) responsible for the removal of the odorant gases dissolved in the wastewater mass. Lopes (2005) adapted an emission model in order to estimate concentration, removal and emission rates of H_2S from a compact type of WWTP, composed by upward flow anaerobic digester (UASB) associated with a submerged aired biofilter (BF). In spite of the good results showed by adapted emission model, it was detected a need to calibrate it due to the use of empirical parameters obtained from other works that used other types of WWTP. The goal of this work is to calibrate the adapted and evaluated emission model by Lopes (2005) through the use of the genetic algorithm (AG) technique, responsible for reestimate some of the parameters associated with the empirical equations of the model. The results obtained showed that the parameters associated with the overall mass transfer between the gas phase and liquid phase decreased by around 25% after calibration; the parameter associated with the correction of oxygen to H_2S increased by 66.6%, and the parameter associated with biodegradation (H_2S removal of the liquid phase of BF) suffered no significant changes after the model calibration. The new estimates of the concentration of H_2S in pumping station (EE) units, grid chamber (CA), UASB and BF were similar to the ones measured by Sá (2004), comparing to the concentrations estimated before the calibration of the emissions model, 0.51%, 0.25%, 0.29% and 1.96%, respectively. Regarding the estimated emission rates of H_2S after the calibration of the emissions model, there was a reduction of 23% in EE, 11.6% in CA, 1.2% in the UASB, 10.5% in the CDV and 12.6% in BF, compared to the estimated emission rates before the calibration of the model.

KEYWORDS: Odor, genetic algorithm, wastewater treatment, hydrogen sulfide, atmospheric emission, emission models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de remoção de H ₂ S que podem atuar na massa de esgoto.....	37
Figura 2 - Seqüência metabólica e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato.....	39
Figura 3 - Ciclo biológico do enxofre em ambientes aquáticos.....	42
Figura 4 - Desenho esquemático da ETE-UFES, vista superior.....	48
Figura 5 - Função multimodal de uma variável e os pontos de mínimo local e global.....	61
Figura 6 - Seqüência de evolução dos sistemas de computação natural.....	67
Figura 7 - Ilustração dos termos e significados genéticos mantidos nos sistemas artificiais....	70
Figura 8 - Esquema gráfico da estrutura de operação de um AG.....	73
Figura 9 - Esquema da seleção por roleta.....	78
Figura 10 - Cruzamento entre os pais selecionados, considerando um único ponto de corte....	80
Figura 11 - Operação genética de mutação em dois filhos.....	82
Figura 12 - Desenho esquemático da ETE-UFES.....	88
Figura 13 - Foto da ETE-UFES.....	89
Figura 14 - Estação elevatória da ETE-UFES: (a) Vista superior; (b) Foto do esgoto afluente escoando por uma grade que retém os sólidos grosseiros.....	90
Figura 15 - Caixa de areia da ETE-UFES: (a) Vista superior com os vertedores em destaque; (b) Vista lateral.....	91
Figura 16 – Fotos do reator UASB: (a) Vista lateral; (b) Vista dos vertedores [a] circulares e [b] quadrados.....	93
Figura 17- Desenho esquemático do reator UASB da ETE-UFES.....	94
Figura 18 - Fotos da CDV: (a) Com o fluxo de esgoto pelos vertedores; (b) Sem fluxo de esgoto.....	95
Figura 19 - Desenho esquemático da distribuição do esgoto nos biofiltros secundários e terciário.....	96
Figura 20 - Biofiltros aerados submersos da ETE-UFES: (a) Vista geral; (b) Vista superior....	97
Figura 21 - Reator UV com lâmpadas emersas da ETE-UFES.....	98
Figura 22 – Leito de secagem da ETE-UFES.....	99
Figura 23 - Identificação dos pontos de amostragem no fluxograma da ETE-UFES.....	100
Figura 24 - Mecanismos de transferência de massa atuantes em vertedores e estruturas de queda d'água.....	109
Figura 25 - Desenho esquemático das unidades da ETE-UFES e os respectivos mecanismos de remoção.....	120
Figura 26 - Exemplo de cruzamento convencional uniforme entre pais selecionados, onde os 5 (cinco) parâmetros destacados apresentam codificação inteira.....	131
Figura 27 - Exemplo de mutação <i>simple_random</i> nos filhos selecionados, onde os 5 (cinco) parâmetros destacados apresentam codificação inteira.....	132
Figura 28 - Variação do índice de aptidão de cada simulação em relação a média entre todos os índices de aptidão.....	134
Figura 29 - Variação do índice de aptidão de cada teste em relação a média entre todos os índices de aptidão.....	139
Figura 30 - Relação entre o parâmetro k_G/k_{L1} calibrado e não calibração.....	140
Figura 31 - Relação entre o parâmetro k_G/k_{L2} calibrado e não calibração.....	141

Figura 32 - Relação entre o parâmetro k_G/k_{L3} calibrado e não calibração.	141
Figura 33 - Relação entre o parâmetro n calibrado e não calibração.	142
Figura 34 - Relação entre o parâmetro K_{BIO} calibrado e não calibração.	142
Figura 35 - Diagramas de caixa da concentração de H_2S em cada unidade de tratamento da	144
Figura 36 - Esquema que demonstra todas as unidades da ETE-UFES e os respectivos locais de onde as concentrações de H_2S foram medidas e estimadas pelo modelo de emissão.	149
Figura 37 - Concentração de H_2S medida no afluente da EE e estimada no afluente das unidades CA, UASB, CDV, BF e efluente da unidade BF.	150
Figura 38 - Relação entre as concentrações do H_2S medidas e estimadas antes e depois da calibração do modelo de emissão.	151
Figura 39 - Relação entre as taxas de remoção de H_2S estimadas antes e depois da calibração do modelo de emissão.	152
Figura 40 - Estimativa da contribuição dos mecanismos de remoção de H_2S em cada unidade da ETE-UFES.	154
Figura 41 - Contribuição dos mecanismos de remoção de H_2S , estimados no BF pelo modelo de emissão, considerando os mecanismos de volatilização, <i>stripping</i> , biodegradação e oxidação química.	155
Figura 42 - - Relação entre as taxas de emissão de H_2S estimadas antes e depois da calibração do modelo.	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compostos odorantes, suas fórmulas, tipo de odor e limiar de percepção.....	30
Tabela 2 - Compostos odorantes associados com ETE.....	35
Tabela 3 – Concentração de H ₂ S e seus efeitos na saúde.....	35
Tabela 4 - População de indivíduos codificados e seus respectivos índices de aptidão, aptidão relativa e porcentagem.....	77
Tabela 5 - Descrição do leito dos biofiltros aerados submersos da ETE-UFES.....	96
Tabela 6 – Concentração de H ₂ S (mg L ⁻¹) observada nas unidades de tratamento da ETE-UFES.....	102
Tabela 7 - Parâmetros de projeto, operacionais, meteorológicos, físico-químicos e biológicos, utilizados como <i>input</i> ao modelo de emissão adaptado por Lopes (2005).....	121
Tabela 8 - Grupo de parâmetros a serem reestimados e seus respectivos intervalos de busca.....	124
Tabela 9 - Simulação da codificação dos 100 indivíduos da população inicial.....	126
Tabela 10 - Cálculo do erro quadrático médio (<i>RMS(t)</i>) referente à população inicial de indivíduos.....	130
Tabela 11 - Simulação de diferentes tipos e taxas de cruzamento e mutação e seus respectivos índices de aptidão.....	134
Tabela 12 – Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES.....	136
Tabela 13 - Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES, considerando o tempo de detenção de 8 (oito) horas e desconsiderando os dados não confiáveis e não disponíveis.....	137
Tabela 14 - Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES, usadas como <i>input</i> no primeiro teste.....	137
Tabela 15 - Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES, usadas como <i>input</i> no segundo teste.....	138
Tabela 16 - Índice de aptidão relativo a cada teste.....	138
Tabela 17 - Intervalos de busca, valor dos parâmetros depois da calibração e as respectivas codificações.....	140
Tabela 18 – Média entre as concentrações de H ₂ S referentes a cada unidade da ETE-UFES.....	143
Tabela 19 - Valor de cada parâmetro utilizado como <i>input</i> ao modelo de emissão calibrado.....	145
Tabela 20 - Resultados estimados a partir do modelo de emissão calibrado.....	146
Tabela 21 - Níveis de concentração e tempo de exposição aos compostos de enxofre.....	178
Tabela 22 - Níveis de concentração e tempo de exposição aos compostos de nitrogênio.....	179

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Pontos de emissão de odor em estações de tratamento de esgotos e seus potenciais de emissão.	37
Quadro 2 - Velocidade de biodegradabilidade dos compostos voláteis.	43
Quadro 3 – Unidades de uma ETE compacta e os respectivos mecanismos de geração, remoção e emissão.	49
Quadro 4 - Características dos modelos de emissão avaliados por Sá (2004).	57
Quadro 5- Principais métodos de calibração.	61
Quadro 6 - Relação entre as características dos sistemas naturais e artificiais.	69
Quadro 7 - Principais termos empregados na terminologia dos sistemas naturais e artificiais.	70

LISTA DE SIGLAS

AG	Algoritmos genéticos clássico
AGM1/AGM2	Algoritmos genéticos que consideram diferentes hipóteses
AP-42	Modelo de emissão da USEPA
ASTM	Comitê americano de normatização
BASTE	Modelo de emissão para ETE - <i>bay area sewage toxics emissions</i>
BF1	Biofiltro aerado submerso nº 1 (biofiltro secundário)
BF2	Biofiltro aerado submerso nº 2 (biofiltro secundário)
BF3	Biofiltro aerado submerso nº 3 (biofiltro secundário)
BF4	Biofiltro aerado submerso nº 4 (biofiltro terciário)
BF	Biofiltro(s) aerado(s) submerso(s)
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CA	Caixa de areia
CDV	Caixa de distribuição de vazão
CEN	Comitê europeu de normatização
CESAN	Companhia Espírito Santense de Saneamento
COV	Composto(s) orgânico(s) volátil(eis)
E	Erro da estimativa do intervalo de confiança
EE	Estação elevatória
EMET	Estação meteorológica
EN	Comitê europeu de normatização
ES	Espírito Santo
ETE	Estação de tratamento de esgotos
ETE-UFES	Estação de tratamento de esgotos da Universidade Federal do Espírito Santo
GARP	Sistema automático para modelar o comportamento de uma espécie biológica
GPG	Modelo de emissão para sistemas de tratamento de esgotos – Gostelow, Parsons e Cobb (2001)
IC	Intervalo de confiança para a média

LS	Leito de secagem
OG	Operadores genéticos
PPGEA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
PTS	Partículas totais em suspensão
ST	Sólidos totais
SST	Sólidos suspensos totais
SV	Sólidos voláteis
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO _{filtrada}	Demanda química de oxigênio das amostras filtradas
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TOXCHEM+	Modelo de emissão para sistemas de coleta e tratamento de esgotos – <i>toxic chemical modeling program for water pollution control plants</i> (versão atualizada do modelo TOXCHEM)
UASB	Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente – <i>upflow anaerobic sludge blanket</i>
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UO	Unidade odorante
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
UV	Ultravioleta
WATER8	Modelo de emissão da U.S. EPA - (versão atualizada do modelo WATER7)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da superfície quiescente da unidade de tratamento (m^2)
A2	Área da CA exposta à atmosfera
A5	Área do UASB exposta à atmosfera
A7	Área da CDV exposta à atmosfera
A9	Área do BF exposta à atmosfera
b_i	Concentração de biomassa ativa ($g\ m^{-3}$)
C	Concentração de H_2S na fase líquida ($mg\ L^{-1}$)
C1	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente a EE (afluente a CA), ($mg\ L^{-1}$)
C2	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente a CA (afluente ao UASB), ($mg\ L^{-1}$)
C3	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente ao UASB (afluente a CDV), ($mg\ L^{-1}$)
C4	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente a CDV (afluente ao BF), ($mg\ L^{-1}$)
C5	Concentração do H_2S estimada no esgoto efluente ao BF ($C5=C_{ee}$), ($mg\ L^{-1}$)
C_{ma}	Concentração de H_2S medida no esgoto afluente ($mg\ L^{-1}$)
C_{me}	Concentração de H_2S medida no esgoto efluente a ETE-UFES ($mg\ L^{-1}$)
C_{ee}	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente ($mg\ L^{-1}$)
C_g	Concentração de H_2S medida na fase gasosa ($mg\ L^{-1}$)
C_{OD}	Concentração de oxigênio dissolvido no BF ($mg\ L^{-1}$)
$CONTR_{EE}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S na EE (volatilização devido à queda d'água), (%)
$CONTR_{CA2}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S na CA (volatilização devido à superfície quiescente), (%)
$CONTR_{CA3}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S na CA (volatilização devido ao vertedor circular), (%)
$CONTR_{UASB4}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no UASB (volatilização devido ao vertedor circular), (%)

$CONTR_{UASB5}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no UASB (volatilização devido à superfície quiescente), (%)
$CONTR_{UASB6}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no UASB (volatilização devido ao vertedor quadrado), (%)
$CONTR_{CDV7}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S na CDV (volatilização devido à superfície quiescente), (%)
$CONTR_{CDV8}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S na CDV (volatilização devido ao vertedor circular), (%)
$CONTR_{BFVOL}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no BF (volatilização devido à superfície quiescente), (%)
$CONTR_{BFSTR}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no BF (devido ao <i>stripping</i>), (%)
$CONTR_{BFBIO}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no BF (devido à biodegradação), (%)
$CONTR_{BFOXI}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no BF (devido à oxidação química), (%)
D_G	Coefficientes de difusão molecular do H_2S no ar (cm^2s^{-1})
D_L	Coefficiente de difusão molecular do H_2S na água (cm^2s^{-1})
$D_{L,i}$	Coefficiente de difusão molecular para um contaminante i na fase líquida, ($cm^2 s^{-1}$)
D_{L,O_2}	Coefficiente de difusão molecular do oxigênio (O_2) na fase líquida, (cm^2s^{-1})
$EMIS_{EE}$	Taxa de emissão de H_2S estimada na EE ($\mu g s^{-1}$)
$EMIS_{CA}$	Taxa de emissão de H_2S estimada na CA ($\mu g s^{-1}$)
$EMIS_{UASB}$	Taxa de emissão de H_2S estimada no UASB ($\mu g s^{-1}$)
$EMIS_{CDV}$	Taxa de emissão de H_2S estimada na CDV ($\mu g s^{-1}$)
$EMIS_{BF}$	Taxa de emissão de H_2S estimada no BF ($\mu g s^{-1}$)
$f(X)$	Função objetivo
h	Altura de queda do filme de esgoto em vertedores ou estruturas de queda d'água (m)
H	Constante da lei de Henry para o contaminante ($Pa m^3 g^{-1} mol^{-1}$)
H_c	Constante da lei de Henry (adimensional)
K_f	Constante de proporcionalidade.
k_G	Coefficiente de transferência de massa do H_2S na fase gasosa ($m s^{-1}$)

k_L	Coeficiente de transferência de massa do H ₂ S na fase líquida (m s ⁻¹)
k_G/k_{L1}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto nas unidades EE e CA)
k_G/k_{L2}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto nas unidades UASB e CDV)
k_G/k_{L3}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto na unidade BF)
K_{BIO}	Taxa constante de biodegradação de primeira ordem (m ³ (g s) ⁻¹)
K_{L,O_2}	Coeficiente global de transferência de massa para o oxigênio (m s ⁻¹)
K_M	Coeficiente de transferência global de massa do H ₂ S (m s ⁻¹)
K_{MC}	Coeficiente de transferência global de massa do H ₂ S em relação ao O ₂ (m s ⁻¹)
$K_{M,i} / K_{M,O_2}$	Razão entre os coeficientes de transferência global de massa para um contaminante i (no caso o H ₂ S) e para o oxigênio (O ₂), respectivamente (m s ⁻¹)
K_v	Constante de Von Karman
L3	Comprimento do vertedor circular da CA
L4	Comprimento do vertedor circular do UASB
L6	Comprimento do vertedor quadrado do UASB
L8	Comprimento do vertedor da CDV
L9	Altura do BF
n	Expoente de correção do oxigênio para H ₂ S (adimensional)
N	Número de medições da concentração de H ₂ S usadas durante a calibração do modelo de emissão
N ₁	Número de pontos de corte que é definido no cruzamento convencional
Pc	Probabilidade de cruzamento
Pm	Probabilidade de mutação
q	Vazão de esgoto por unidade de comprimento do vertedor (m ³ h ⁻¹ m ⁻¹)
Q	Vazão volumétrica do esgoto que entra na unidade de tratamento (m ³ s ⁻¹);
Q _G	Vazão de ar injetada na unidade (m ³ s ⁻¹)
Q _v	Vazão do esgoto por vertedores ou estruturas de queda d'água (m ³ s ⁻¹)
r	Razão de déficit de H ₂ S (adimensional)
r_{O_2}	Razão de déficit de oxigênio (adimensional)

R	Constante universal dos gases ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_{AB}	Taxa de remoção de H_2S por absorção (g s^{-1})
R_{AD}	Taxa de remoção de H_2S por adsorção (g s^{-1})
R_{BIO}	Taxa de remoção de H_2S por biodegradação (g s^{-1})
R_{OX}	Taxa de remoção de H_2S por oxidação química (g s^{-1})
R_S	Taxa de remoção de H_2S por <i>stripping</i> (g s^{-1})
R_V	Taxa de remoção de H_2S por volatilização (g s^{-1})
REM_{EE}	Taxa de remoção de H_2S estimada na EE ($\mu\text{g s}^{-1}$)
REM_{CA}	Taxa de remoção de H_2S estimada na CA ($\mu\text{g s}^{-1}$)
REM_{UASB}	Taxa de remoção de H_2S estimada no UASB ($\mu\text{g s}^{-1}$)
REM_{CDV}	Taxa de remoção de H_2S estimada na CDV ($\mu\text{g s}^{-1}$)
REM_{BF}	Taxa de remoção de H_2S estimada no BF ($\mu\text{g s}^{-1}$)
$RMS(t)$	Erro quadrático médio (resulta no índice de aptidão ou <i>fitness</i>)
$RMS_1(t)$	Erro quadrático médio entre as concentrações de H_2S medidas na fase líquida e estimadas pelo modelo de emissão
$RMS_2(t)$	Erro quadrático médio entre as taxas de emissão medidas na fase gasosa (a partir da concentração de H_2S na fase gasosa) e estimadas pelo modelo de emissão
S_{CG}	Número de Schmidt para o H_2S na fase gasosa (adimensional)
S_{CL}	Número de Schmidt para o H_2S na fase líquida (adimensional)
S_{POP}	Tamanho da população
t	Tamanho da população de indivíduos
T	Temperatura do esgoto (K)
TC	Temperatura média do ar ambiente ($^{\circ}\text{C}$)
U^*	Velocidade de fricção (m s^{-1})
U_r	Velocidade do vento na altura de medição (m s^{-1})
U_{10}	Velocidade do vento a 10 metros de altura (m s^{-1})
V	Volume de esgoto em função de cada unidade de tratamento (m^3);
Z	Altura do leito (m)
Z_r	Altura da medição (m)
Z_0	Comprimento de rugosidade superficial (m)

Z1	Altura da queda d'água na EE
Z3	Altura de queda no vertedor circular da CA
Z4	Altura de queda no vertedor circular do UASB
Z6	Altura de queda no vertedor quadrado do UASB
Z8	Altura de queda no vertedor da CDV

Símbolos Gregos

α	Parâmetro de qualidade do esgoto (adimensional)
γ	Grau de saturação do H ₂ S (equilíbrio químico), alcançado pelas bolhas de ar no momento que elas atingem a interface ar-líquido (adimensional)
δ	Ordem com relação à substância A
β	Ordem com relação à substância B
μ_G	Viscosidade dinâmica do ar (g cm ⁻¹ s ⁻¹)
μ_L	Viscosidade dinâmica da água (g cm ⁻¹ s ⁻¹)
ρ_L	Massa específica do esgoto (g cm ⁻³)
ρ_G	Massa específica do ar (g cm ⁻³)
Ψ	Fator de proporcionalidade para $K_{M,i}/K_{M,O_2}$ (adimensional)

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE QUADROS.....	XIII
LISTA DE SIGLAS.....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1 MOTIVAÇÃO E IMPORTÂNCIA DO ESTUDO.....	23
1.2 APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	25
2. OBJETIVOS.....	27
2.1 OBJETIVO GERAL.....	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS GASES ODORANTES.....	28
3.2 ODORES GERADOS POR ETE.....	33
3.2.1 Gases Odorantes Associados a ETE.....	34
3.2.2 Mecanismos de Geração e Remoção de Gases Odorantes na Fase Líquida em ETE.....	35
3.2.3 ETE do Tipo Compacta.....	47
3.3 MODELAGEM DA EMISSÃO DE GASES ODORANTES EM ETE.....	53
3.3.1 Modelos de Emissão Desenvolvidos.....	53
3.3.2 Validação dos Modelos de Emissão.....	55
3.3.3 Calibração de Modelos Matemáticos de Emissão.....	58
3.4 ALGORITMOS GENÉTICOS.....	63
3.4.1 Conceitos.....	64
3.4.2 Histórico.....	66
3.4.3 Analogia dos Mecanismos de Seleção Natural com Sistemas Artificiais.....	68
3.4.4 Estágios dos Algoritmos Genéticos.....	72
3.4.5 Codificação dos Indivíduos.....	73
3.4.6 População Inicial.....	75
3.4.7 Função de Aptidão.....	75
3.4.8 Seleção.....	76
3.4.9 Manipulação Genética.....	78
3.4.10 Parâmetros de controle do AG.....	82
3.4.11 Ferramentas para Melhoria da Convergência dos Algoritmos Genéticos.....	85

4. METODOLOGIA.....	87
4.1 DESCRIÇÃO DA ESTAÇÃO COMPACTA DE TRATAMENTO DE ESGOTO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO (ETE-UFES).....	87
4.1.1 Estação Elevatória.....	90
4.1.2 Caixa de areia.....	91
4.1.3 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo.....	92
4.1.4 Caixa de Distribuição de Vazão.....	95
4.1.5 Biofiltro Aerado Submerso.....	96
4.1.6 Reator UV.....	98
4.1.7 Leito de Secagem.....	99
4.2 MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO H ₂ S NA FASE LÍQUIDA.....	100
4.2.1 Pontos de Coleta das Amostras.....	101
4.2.2 Campanhas de Monitoramento das Concentrações de H ₂ S na Fase Líquida.....	101
4.3 MODELAGEM DA EMISSÃO DE H ₂ S EM ETE COMPACTA.....	103
4.3.1 Descrição do Modelo de Emissão a ser Calibrado.....	105
4.3.2 Parâmetros Utilizados no Modelo Emissão.....	121
4.3.3 Calibração do Modelo de Emissão.....	123
4.3.4 Parâmetros a serem Reestimados.....	124
4.4 ALGORITMO GENÉTICO IMPLEMENTADO.....	125
4.4.1 Geração da População Inicial.....	127
4.4.2 Codificação dos Parâmetros.....	127
4.4.3 Seleção dos Indivíduos.....	127
4.4.4 Função de Aptidão.....	128
4.4.5 Manipuladores Genéticos.....	131
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	133
5.1 SIMULAÇÕES DE CRUZAMENTO E MUTAÇÃO.....	133
5.2 TESTES DE APTIDÃO.....	135
5.3 PARÂMETROS REESTIMADOS VIA ALGORITMO GENÉTICO.....	139
5.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	143
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	158
6.1 CONCLUSÕES.....	158
6.2 RECOMENDAÇÕES.....	161
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
APÊNDICE A. INCÔMODO E TOXICIDADE CAUSADOS PELOS PRINCIPAIS GASES ODORANTES.....	178
APÊNDICE B. LEGISLAÇÃO SOBRE ODORES NO BRASIL E EM OUTROS PAÍSES.....	181

1. INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E IMPORTÂNCIA DO ESTUDO

As estações de tratamento de esgotos (ETE) são comumente identificadas, pela população em geral, como fontes de emissão de gases odorantes, portanto, são responsáveis por várias das denúncias encaminhadas aos órgãos de controle ambiental relativos à poluição do ar. Apesar de algumas ETE já possuírem equipamentos e processos que reduzem a emissão dos gases odorantes, a população circunvizinha a esse tipo de empreendimento pode ainda ser efetivamente impactada, visto que o sistema olfativo humano é capaz de perceber a presença de odores em concentrações extremamente baixas e em curtos intervalos de tempo. Dentre os gases odorantes emitidos em ETE, o sulfeto de hidrogênio é o gás mais marcante devido ao seu baixo limite de detecção e percepção, além de sua considerável taxa de emissão.

As ETE do tipo compacta, que associam em série um reator anaeróbio do tipo UASB (Reator Anaeróbio com Manta de Lodo e Fluxo Ascendente - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e biofiltros aerados submersos (BF), apresentam configurações otimizadas, com um custo de implantação e manutenção menor em comparação com outros tipos de ETE. Se essa típica estação de tratamento estiver funcionando de forma eficiente, ela consome 50% menos energia, produz 40% menos lodo (subproduto do tratamento mais difícil de ser gerenciado) e atinge as diversas áreas do tratamento de esgotos, como a remoção eficiente de matéria orgânica, nutrientes, microorganismos patogênicos e gases odorantes (GONÇALVES, 2002).

As emissões atmosféricas de gases odorantes em ETE podem ser estimadas por modelos matemáticos que envolvem um balanço integral de massa em cada unidade da ETE. Esses modelos contêm equações empíricas que simulam os fenômenos físicos, químicos e biológicos (volatilização, *stripping*, adsorção, absorção, biodegradação e oxidação química) atuantes durante os processos de tratamento, sendo esses fenômenos responsáveis por

remover os gases odorantes dissolvidos no esgoto que escoam pelos diferentes processos (CORSI E OLSON, 1998; *apud* LOPES, 2005). De acordo com as hipóteses de cada modelo, esses fenômenos são equacionados seqüencialmente ou simultaneamente, resultando assim na estimativa da taxa de emissão de gases odorantes em cada unidade da ETE, onde a emissão acontece devido aos mecanismos de volatilização e *stripping*, sendo eles também responsáveis por remover os gases odorantes dissolvidos na massa de esgoto. Após a validação do modelo de emissão, com a estimativa da taxa de emissão é possível: (i) modelar a dispersão atmosférica dos gases odorantes, verificando assim os possíveis impactos ambientais causados por ETE - a taxa de emissão pode ser usada como *input* nos modelos matemáticos que simulam a dispersão atmosférica de gases odorantes; (ii) otimizar a operação de ETE através da manipulação dos parâmetros operacionais relevantes, como vazão de ar injetado, tipos de meio granular e outros, buscando sempre a mínima emissão; e até mesmo (iii) auxiliar na manipulação dos parâmetros de projeto, como altura e largura das unidades de tratamento, número de biofiltros e outros, buscando sempre a mínima emissão.

Entretanto, modelos matemáticos ou físicos necessitam de calibração e validação, a fim de verificar e melhorar a acurácia das estimativas dos modelos. A calibração consiste no ajuste de parâmetros, constantes ou equações envolvidas nos modelos. A validação consiste em comparar os resultados estimados pelo modelo com os resultados medidos experimentalmente e, com isso, verificar a acurácia do modelo.

Os modelos de emissão envolvem um grande número de equações não lineares. O processo de encontrar os parâmetros que minimizam a diferença entre os resultados previstos pelos modelos e a realidade é conhecido na área da ciência da computação como otimização. Dentre os diversos algoritmos de otimização existentes, aquele conhecido como algoritmo genético (AG) se mostra adequado ao ajuste dos parâmetros dos modelos de emissão atmosféricas de gases odorantes por ETE devido à sua capacidade de otimizar sistemas modelados por equações complexas e não lineares. O algoritmo genético é inspirado na teoria da evolução natural, proposta por Charles Darwin (DARWIN, 1859). No conteúdo

deste trabalho, o AG utiliza valores estimados pelo modelo em estudo e valores medidos experimentalmente para encontrar a solução responsável por calibrar esse modelo.

Assim, esta pesquisa tem o objetivo de calibrar o modelo de emissão (adaptado e avaliado por Lopes (2005)) empregando o algoritmo genético, reestimando alguns parâmetros (k_G/k_{L1} , k_G/k_{L2} , k_G/k_{L3} , n , K_{BIO}) associados às equações empíricas do modelo de emissão (equações usadas para computar a concentração e as taxas de remoção e emissão de H₂S em ETE do tipo compacta), melhorando assim a acurácia do modelo avaliado por Lopes (2005).

1.2 APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Após a introdução ao assunto, no Capítulo 2 são detalhados os objetivos dessa pesquisa, que estão relacionados à calibração do modelo de emissão via algoritmo genético. Tem-se no Capítulo 3 a descrição do problema e posteriormente a revisão bibliográfica, onde são apresentados os seguintes itens: (3.1) Caracterização dos gases odorantes, onde são mostrados os compostos químicos associados aos gases odorantes, suas propriedades físicas e químicas, as fontes antropogênicas responsáveis pela emissão de odores, seus possíveis efeitos à saúde, as diferentes avaliações odorantes (intensidade odorante, limite de percepção ou detecção, qualidade do odor e nível de agrado) e a legislação referente a gases odorantes; (3.2) Odores gerados por ETE, onde têm-se os principais compostos odorantes emitidos por essas fontes e os mecanismos responsáveis pela geração, remoção e emissão de H₂S em ETE convencionais e ETE do tipo compacta; (3.3) Modelagem da emissão de gases odorantes em ETE, onde diferentes tipos de modelos de emissão são relatados, sendo mostrado também a necessidade de validação e calibração dos mesmos, além dos métodos de calibração encontrados na literatura; (3.4) Algoritmo genético, onde são apresentados computacionalmente sua analogia com a evolução genética natural, seus conceitos e sua modelagem computacional.

No Capítulo 4, toda metodologia é descrita, sendo apresentados os seguintes itens: (4.1) descrição da ETE-UFES, onde são mostradas todas as unidades de tratamento dessa

estação; (4.2) medições da concentração de H₂S na fase líquida, sendo revelado os pontos de coleta das amostras e o resultado das campanhas de monitoramento na ETE-UFES; (4.3) modelagem da emissão de H₂S em ETE compacta, onde é descrito o modelo de emissão a ser calibrado e os parâmetros a serem estimados; e (4.4) algoritmo genético implementado, onde tem-se estruturado o algoritmo genético adotado.

Para finalizar, no Capítulo 5 são apresentados os resultados dessa pesquisa, no Capítulo 6 as conclusões e recomendações e no Capítulo 7 as referências bibliográficas. Por último, no Apêndice A, são apresentados alguns compostos odorantes e seus principais efeitos à saúde e, no Apêndice B, a legislação brasileira e mundial referentes a gases odorantes são apresentadas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Calibrar um modelo de emissão que estima a emissão de sulfeto de hidrogênio (H_2S) em ETE do tipo compacta, composta por um reator anaeróbio do tipo UASB associado em série com um biofiltro aerado submerso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o uso do algoritmo genético na calibração do modelo de emissão de odores;
- Reestimar os parâmetros (k_G/k_{L1} , k_G/k_{L2} , k_G/k_{L3} , n , K_{BIO}) associados às equações empíricas que estimam a concentração e as taxas de remoção e emissão de H_2S em ETE do tipo compacta, a fim de melhorar a acurácia do modelo de emissão;
- Determinar a taxa de emissão de H_2S em ETE do tipo compacta;
- Avaliar a influência dos processos de volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química na remoção de H_2S .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS GASES ODORANTES

O sistema olfativo humano é extremamente sensível e apurado, tendo a capacidade de distinguir os vários tipos de aroma, e isso é devido à alta capacidade de memorização do cérebro. As estruturas químicas e físicas e as características moleculares de muitas substâncias odorantes produzem estímulos nas células sensoriais olfativas responsáveis pelo “olfato”. Quando um mamífero é exposto a um gás odorante, os neurônios primários do epitélio olfativo são excitados e um sinal é enviado para os neurônios secundários, depois para os nervos e depois para o cérebro, resultando na identificação e na quantificação do aroma. O sistema sensorial olfativo humano é capaz de detectar e discriminar milhares de diferentes odores, sendo alguns deles em concentrações mais baixas que aquelas detectáveis por instrumentos de avaliação analítica existentes (GOSTELOW e PARSONS, 2000).

Os mecanismos fundamentais do olfato não são totalmente conhecidos. Assim, os odores são difíceis de serem quantificados, pois diferentes pessoas encontram distintas ofensividades para o odor, e em diferentes concentrações. Adicionalmente, há o fato de que odores são, geralmente, formados por uma mistura complexa de vários componentes odorantes individuais, tornando sua quantificação ainda mais difícil. Outra dificuldade encontrada em se desenvolver uma teoria universal sobre detecção de odores tem sido a explicação inadequada do por que compostos com estruturas similares podem ter diferentes odores, e por que compostos com estruturas muito diferentes podem ter odores similares (GOSTELOW et al., 2001^A).

Frechen e Köster (1998) propuseram um modelo para percepção humana do odor, baseado na recepção fisiológica e na interpretação psicológica, onde o resultado final é uma impressão mental do odor. Contudo, a recepção fisiológica ainda não é totalmente

conhecida, e a interpretação psicológica é um processo individual que não pode ser descrito por equações ou por relações universalmente válidas.

A sensibilidade à recepção fisiológica para diferentes odores difere de pessoa para pessoa, sendo que alguns fatores podem influenciá-la. Observa-se um declínio da sensibilidade com a idade, em fumantes, em pessoas que não possuem boa saúde e desleixadas com a higiene bucal. A variabilidade de resposta dos seres humanos ao odor é também resultado da aceitação ou rejeição subjetiva do odor, baseadas em experiências passadas e das circunstâncias sobre as quais o odor é detectado. Foram avaliadas também as diferenças na percepção de odores relacionadas ao sexo das pessoas, entretanto, os autores reportaram que estas diferenças não são estatisticamente significativas (GOSTELOW et al., 2001^A).

A frequência de exposição ao odor também influencia a sensibilidade a sua recepção. Exposições demasiadamente prolongadas acarretam redução na sensibilidade, o que é conhecido por adaptação ou fadiga olfativa, enquanto que exposições intermitentes, contrariamente, causam elevação na sensibilidade. Isso se deve provavelmente a familiaridade adquirida com o odor particular, e o subsequente aumento na habilidade de identificá-lo (GOSTELOW et al., 2001^A).

Compostos químicos associados aos gases odorantes

A Tabela 1 mostra a classe do composto, o composto, a fórmula química, as características do odor e o limite de detecção de cada composto.

Tabela 1 - Compostos odorantes, suas fórmulas, tipo de odor e limiar de percepção.

Classe de Composto	Composto	Fórmula Química	Características do Odor	Limite de Detecção (mg/N m3 ar)
Enxofre	Ácido Sulfídrico ⁺	H ₂ S	Ovo podre	0,0001 a 0,03
	Metilmercaptana ⁺	CH ₃ SH	Repolho, alho	0,0005 a 0,08
	Etilmercaptana ⁺	C ₂ H ₅ SH	Repolho deteriorado	0,0001 a 0,03
	Dimetilsulfeto ⁺	(CH ₃) ₂ S	Legumes deteriorados	0,0025 a 0,65
	Dietilsulfeto ⁺	(C ₂ H ₅) ₂ S	Etéreo	0,045 a 0,31
	Dimetildissulfeto ⁺	(CH ₃) ₂ S ₂	Pútrico	0,003 a 0,0014
	Dimetilsulfato**	(CH ₃ O) ₂ SO ₂	--	4,5
	Dióxido de Enxofre***	SO ₂	--	1,34
	Tiocresol ⁺	CH ₃ C ₆ H ₄ SH	Ranço, irritante	0,0006
Nitrogênio	Amônia ⁺	NH ₃	Picante e irritante	0,5 a 37
	Metilamina ⁺	CH ₃ NH ₂	Peixe em decomposição	0,0021
	Dimetilamina ⁺	(CH ₃) ₂ NH	Peixe deteriorado	0,047 a 0,16
	Butilamina**	C ₄ H ₉ NH ₂	--	15,5
	Etilamina ⁺	C ₂ H ₅ NH ₂	Picante, amoniacal	0,05 a 0,83
	Dietilamina**	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	--	63,9
	Escatol ⁺	C ₉ H ₈ NH	Fecal, nauseante	0,0008 a 1,3
	Cadaverina ⁺	NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₂	Carne em decomposição	--
Compostos Orgânicos Voláteis (COV)	Ácido Acético ⁺	CH ₃ COOH	Vinagre	0,025 a 6,5
	Ácido Butírico ⁺	C ₃ H ₇ COOH	Manteiga	0,0004 a 3
	Ácido Valérico ⁺	C ₄ H ₉ COOH	Suor	0,0008 a 1,3
	Ácido Oxálico ⁺	HOOC-COOH	--	1
	Formaldeído ⁺	HCHO	Ocre, sufocante	0,033 a 1,12
	Acetaldeído ⁺	CH ₃ CHO	Maça	0,04 a 1,8
	Butiraldeído ⁺	C ₃ H ₇ CHO	Ranço	0,013 a 15
	Isovaleraldeído ⁺	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ C	Maça	0,072
	Acetona ⁺	HOCH ₃ COCH ₃	Fruta doce	1,1 a 240
	Pentanal *	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	Fruta, maçã	0,0025 a 0,034
	Butanol ⁺	C ₃ H ₇ CH ₂ OH	--	0,006 a 0,13
	Etanol ⁺	CH ₃ CH ₂ OH	--	0,2
	Butanone*	C ₂ H ₅ COCH ₃	Maçã verde	0,870
	Benzeno**	C ₆ H ₆	--	82
	Etilbenzeno**	C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	--	451
	Cresol ⁺	C ₆ H ₄ CH ₃ OH	--	0,00001
	Fenol ⁺	C ₆ H ₅ OH	--	0,0002 a 0,004
	Xileno**	CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃	--	456
Tolueno**	C ₆ H ₅ CH ₃	--	784	
Ozônio	Ozônio ⁺	O ₃	--	1,00

Fontes:

⁺Belli et al., (2001)

*DEFRA, (2004).

**Mesquita et al., (1988).

***Lora, (2002).

Propriedades físicas e químicas dos gases odorantes

As características físicas químicas dos compostos odorantes são fatores importantes para determinação da melhor tecnologia de controle, influenciando diretamente na eficiência de remoção dos gases odorantes quando misturados com outros compostos em fase líquida ou gasosa (RAFSON, 1998). As principais propriedades físicas e químicas relacionadas aos gases odorantes são: o estado físico do composto odorante (gasoso ou líquido); sua volatilidade, a polaridade das moléculas (apolar ou polar), sua pressão de vapor, sua solubilidade em água, seu potencial de oxidação e redução, sua ionização e sua reatividade.

Fontes antropogênicas emissoras de gases odorantes

As fontes antropogênicas de odor podem ser aterros sanitários, estações de tratamento de esgoto, criação de gado, granjas, indústria de processamento de alimentos, processos que envolvem pintura, fabricação de plásticos, resinas, produtos químicos, operações de refino, indústrias de polpa de celulose e outros (NICELL et al, 2004). Em áreas urbanas, o tráfego intenso de veículos, a não manutenção de banheiros públicos e valões a céu aberto também são considerados fontes antropogênicas de odores.

Possíveis efeitos à saúde causados por gases odorantes

Em geral, os compostos odorantes estão presentes em concentrações muito baixas, insuficientes para causar dano direto à saúde. Todo composto odorante tem um limite máximo de tempo e concentração a que uma pessoa pode ser exposta sem que haja prejuízo a sua saúde. Estudos recentes comprovam que a sensação de odor pode vir a causar a perda de apetite, insônia, irritabilidade e aumento no nível de stress, afetando com isso a qualidade de vida das pessoas. A sensação de odor ocorre quando um indivíduo é exposto a um gás odorante em concentrações maiores que aquelas que representam o limite mínimo de percepção. Esse limite mínimo ou limite olfativo é definido, de acordo com as normatizações americana e europeia (ASTM E-675 e CEN EN-13725), como a mais baixa concentração que pode ser detectada por 50% das pessoas pertencente a um grupo de teste.

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) gera sensação de odor a partir de 0.5 ppb, mas seu limite de toxicidade é 10 ppm. Entretanto, depois de lançado na atmosfera, em algumas horas ele se oxida formando SO₂, que reagindo na atmosfera produz SO₃ e H₂SO₄ (presente na chuva ácida). Os óxidos de enxofre (SO₂, SO₃) provocam um aumento no número de ocorrências de doenças respiratórias crônicas, além do aumento do risco de crises agudas de doenças respiratórias. O H₂SO₄ é extremamente danoso à saúde e ao meio ambiente, devido ao seu grande poder corrosivo. No Apêndice A são relatados outros compostos odorantes e seus principais efeitos a saúde.

Avaliação dos gases odorantes

Segundo Rafson (1998), existem quatro fatores independentes, também chamados dimensões, que permitem a caracterização sensorial do odor, são elas:

- Intensidade odorante ou magnitude da sensação percebida: Está relacionada com a concentração¹ do odor (única dimensão do odor que pode ser medida analiticamente). Quando aplicada medidas subjetivas, é representada usualmente por uma escala ordinal subjetiva de seis categorias, onde 1 (um) representa odor não perceptível e 6 (seis) representa odor muito forte. Quando aplicada medidas objetivas, a intensidade é determinada por comparação com uma amostra de odor padrão, geralmente o n-butanol e a piridina;
- Limite de percepção ou detecção: É o número de diluições necessárias para reduzir a concentração do odor a uma concentração mínima detectável ou reconhecível que produza uma resposta ou sensação olfativa chamada limiar de detecção (*odor threshold*). Para que se concretize qual é o valor do limite de percepção da amostra, é necessário que esse limite tenha sido percebido por pelo menos 50% dos analisadores. É

¹ A intensidade do odor está relacionada com a concentração através da Lei de Stevens: $I_{\text{(percebido)}} = k(C)^n$, onde I é a intensidade do odor percebido C é a concentração, k é uma constante e n é um expoente que, dependendo do gás odorante, varia de 0,2 a 0,8 (WEF-ASCE, 1995).

a partir desse limite que se determina a unidade de odor (UO), que representa a razão entre o volume da amostra diluída (V_L) para um determinado limite de percepção e o volume original da amostra (V_t);

- Qualidade: Refere-se à associação mental feita pelo indivíduo ao sentir o odor. Essa característica distingue um odor de outro. Sua determinação pode ser subjetiva ou objetiva;
- Nível de agrado do odor: Está relacionado com o nível de agrado ou desagradado do odor sentido por uma pessoa. Normalmente é medido usando um grande número de indivíduos e uma escala na qual o mais agradável ocupa uma extremidade e o menos agradável a outra. Muitas vezes, valores negativos são usados para associar odores desagradáveis e valores positivos para odores agradáveis. Deve ser notado que até mesmo odores agradáveis (padarias, perfumarias) podem causar aborrecimento se a concentração, frequência e duração de exposição forem bastante grandes.

Legislação referente a gases odorantes

Em relação às diversas formas de poluição, a emissão de gases odorantes está entre as mais difíceis de se regulamentar, visto que na maioria das vezes os maus odores podem ser percebidos pelo olfato humano em baixas concentrações na atmosfera. Um cheiro desagradável é considerado como algo subjetivo, portanto, legalmente indefinível. Com base neste princípio, as autoridades ficam impedidas de atuar, a não ser que os gases odorantes causem, simultaneamente, outro tipo de poluição reconhecida por lei. Por isso são poucos os países onde há legislação eficiente para esta forma de poluição. No Apêndice B têm-se a legislação referente a gases odorantes no Brasil e em outros países.

3.2 ODORES GERADOS POR ETE

Recentemente, o odor proveniente de ETE tem se tornado um importante foco de atenção. Segundo Kaye et al. (2000), mundialmente, as reclamações a respeito dos odores emitidos por ETE representam mais de 50% das denúncias ambientais encaminhadas pela população aos órgãos de controle ambiental. Algumas razões são apontadas por Vincent et al. (1998)

para o aumento do número de queixas relacionadas a odores de estações de tratamento de esgotos (ETE): (i) crescimento do número de habitações em regiões vizinhas a ETE existentes; (ii) centralização de unidades de tratamento de esgotos e lodo; e (iii) crescimento da conscientização ambiental por parte da população.

Embora as ETE mais modernas já tenham implementado sistemas eficientes de controle de odor, as comunidades próximas às estações podem ser impactadas, visto que o sistema olfativo humano é capaz de detectar odores em baixas concentrações e em curtos intervalos de tempo (WEF-ASCE, 1995). Além disso, esse problema pode causar prejuízo à imagem do empreendimento ou até mesmo sua rejeição por parte da população.

3.2.1 Gases Odorantes Associados a ETE

Os principais compostos odorantes gerados nas ETE, tanto sanitários como industriais, são os compostos reduzidos de enxofre ou nitrogênio, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, ácidos graxos voláteis e um amplo intervalo de hidrocarbonetos clorados, aromáticos e alifáticos chamados de compostos orgânicos voláteis (COV), que são poluentes potencialmente causadores de riscos à saúde de operários da ETE e da população em geral. A exposição ao odor pode afetar a qualidade de vida acarretando insônia, perda de apetite, estresse psicológico e comportamento irracional (GOSTELOW et al., 2001^A).

O sulfeto de hidrogênio representa um dos principais gases odorantes emitidos por ETE. Este gás pode ser detectado pelo sistema olfativo humano em concentrações extremamente baixas e em curtos intervalos de tempo (GOSTELOW e PARSONS, 2000 e 2001^B). A Tabela 2 mostra alguns compostos odorantes gerados por ETE juntamente com algumas de suas propriedades. A Tabela 3 demonstra a relação entre dose e efeito para o sulfeto de hidrogênio.

Tabela 2 - Compostos odorantes associados com ETE.

Nome do composto	Fórmula	Limite de detecção ppm (v/v)	Limite de reconhecimento ppm (v/v)*	Qualidade do odor
Acetaldeído	CH ₃ CHO	0,067	0,21	penetrante, causticante,
Amônia	NH ₃	17	37	penetrante, causticante
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	0,0005	0,0047	ovo podre
Dimetil sulfeto	(CH ₃) ₂ S	0,001	0,001	repolho deteriorado, alho
Escatol	C ₉ H ₉ N	0,001	0,050	fecal, nauseante
Etil amina	C ₂ H ₅ NH ₂	0,27	1,7	Amoniacal
Indol	C ₆ H ₄ (CH ₂)NH	0,0001	-	fecal, nauseante
Metil mercaptana	CH ₃ SH	0,0005	0,0010	repolho podre
Metil amina	CH ₃ NH ₂	4,7	-	pútrido, peixe
Ozônio	O ₃	0,5	-	penetrante, causticante
Tiocresol	CH ₃ C ₆ H ₄ SH	0,0001	-	ranço, irritante

*É a mínima concentração odorante necessária para se reconhecer a característica do estímulo ao sistema sensorial olfativo.

Fonte: Adaptado de WEF-ASCE, (1995) e Zurita, (1998).

Tabela 3 – Concentração de H₂S e seus efeitos na saúde.

Concentração de H ₂ S (ppm)	Efeitos na saúde humana
1000-2000	Colapso imediato com paralisia da respiração
530-1000	Forte estímulo do sistema nervoso central, seguido por apreensão respiratória.
320-530	Risco de morte
150-250	Perda do sentido olfativo
50-100	Sérios danos nos olhos
10-20	Ponto inicial para a irritação nos olhos

Fonte: Rafson, (1998).

3.2.2 Mecanismos de Geração e Remoção de Gases Odorantes na Fase Líquida em ETE

A principal geração de gases odorantes em ETE está relacionada aos microorganismos que reduzem sulfatos (SO₄²⁻), obtendo energia para sua manutenção e crescimento. O sulfato, geralmente presente em altas concentrações nos efluentes contaminados, é utilizado pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), gerando íons sulfeto (S²⁻) em solução. Além do íon sulfato, o tiosulfato, o tetrionato, o sulfito e o metabissulfito, também podem ser reduzidos a sulfeto (SÉRVULO, 1991).

O fenômeno biológico natural de estabilização da matéria orgânica (processo anaeróbio que vem sendo utilizado no tratamento de efluentes industriais e sanitários por mais de um século) é um processo fermentativo complexo de flora mista, na ausência de oxigênio, e que envolve diferentes reações bioquímicas. Essas reações são responsáveis pela conversão dos substratos orgânicos em sulfeto de hidrogênio (H_2S), metano (CH_4), amônia (NH_3), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e outros (McCARTY, 1981).

A remoção de gases odorantes no esgoto está relacionada aos processos físicos, químicos e biológicos, decorrentes do seu tratamento. Nos processos físicos predominam a aplicação de forças físicas (gradeamento, sedimentação, filtração), nos processos químicos ocorre a remoção ou conversão dos gases odorantes através de reações químicas (adsorção, absorção, oxidação química), e nos processos biológicos ocorre a remoção dos gases odorantes por meio da atividade biológica (biodegradação).

Nos processos de tratamento de esgoto, os gases odorantes podem ficar acumulados na massa de esgoto, podem ser transportados através da corrente efluente ou podem ser removidos por um dos mecanismos de remoção (FIGURA 1) citados por Corsi e Olson (1998) e adaptado por Lopes (2005): (i) Volatilização (R_v), devido à interface do esgoto exposta à atmosfera e/ou devido ao fluxo de esgoto que verte por vertedores, quedas d'água ou canais; (ii) *Stripping* (R_s), devido à difusão de bolhas de ar na massa de esgoto; (iii) Adsorção (R_{AD}) por partículas sólidas ou biomassa; (iv) Absorção (R_{AB}) por líquidos imiscíveis; (v) Biodegradação (R_{BIO}) dos gases odorantes por microorganismos; (vi) Oxidação química (R_{OX}) ocasionada pela reação entre os sulfetos e o oxigênio dissolvido no esgoto. A volatilização e o *stripping* são os únicos mecanismos onde a remoção dos gases odorantes resulta na sua emissão para a atmosfera.

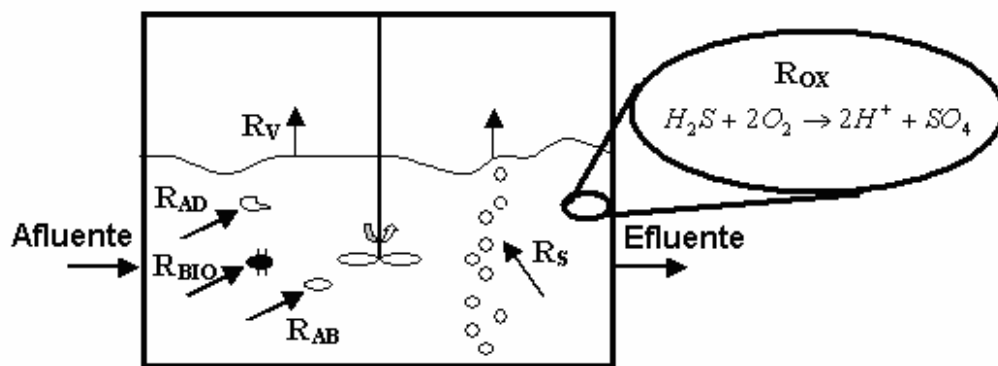


Figura 1 - Mecanismos de remoção de H₂S que podem atuar na massa de esgoto.

Fonte: Corsi e Olson (1998), adaptado por Lopes (2005).

O Quadro 1 apresenta os pontos comuns de emissão de odores em ETE e seus respectivos potenciais. Em geral, o maior potencial de emissão de odores está associado ao tratamento primário do esgoto bruto, seu armazenamento e ao tratamento do lodo (SCHAFER, 1995).

Quadro 1 - Pontos de emissão de odor em estações de tratamento de esgotos e seus potenciais de emissão.

Processo	Potencial de Emissão de Odores
Estação elevatória	Alta
Pré-aeração	Alta
Peneiramento	Alta
Caixa de areia	Alta
Clarificação primária	Alta
Tratamento biológico com biofilme fixo	Baixa
Tratamento biológico com biomassa em suspensão	Moderada
Clarificação secundária	Baixa
Filtração terciária	Baixa
Desinfecção	Baixa
Digestão aeróbia de Lodo	Moderada
Digestão anaeróbia de Lodo	Moderada
Lagoas de estabilização	Alta

Fonte: Schafer, (1995).

Segundo Belli et al. (2001), os principais pontos de emissão de odores em ETE são: (a) estação elevatória; (b) unidades de pré-tratamento; (c) decantador em sistemas de lodos ativados; (d) adensador de lodo; (e) sistema de desidratação de lodo; (f) sistema de disposição final de lodo. Vincent (2001) sugeriu que os pontos que podem apresentar

significativa liberação de odor são: (i) pontos de descarga de elevatórias de esgoto; (ii) vertedores de tanques primários; (iii) reservatório de coleta de lodo de decantadores primários; (iv) queda livre de lodo em tanques de manuseio abertos ou sobre vertedores; (v) adensador mecânico de lodo e planta de desidratação; (vi) pontos de descarga de lodo séptico; (vii) pontos de descarga de licor de lodo.

3.2.2.1 Geração e Remoção de Gases Odorantes pela Digestão Anaeróbia

Geração pela digestão anaeróbia

Segundo Tsutiya e Sobrinho (2000), a geração de H_2S na fase líquida de ETE é devida à redução anaeróbica de sulfato a sulfeto, pela ação de microrganismos redutores de sulfato (BRS) dos gêneros *Desulfovibrio* e *Desulphotomaculum*, sendo o *Dv. Desulfuricans*, o *Dv. Vulgaris* e o *Dv. Salxigens*, as principais espécies do gênero *Desulfovibrio*. A redução do sulfato pelas BRS é a mais importante fonte de H_2S em águas residuárias, apesar de não ser a única.

Objetivando melhor explicar o processo de digestão anaeróbia e suas interações, Chernicharo (1997) descreve as interações complexas e muitas vezes obrigatórias entre as espécies envolvidas. Esses estágios podem ser visualizados na Figura 2, sendo que os principais estágios envolvidos são:

- 1º Estágio: Fase de Hidrólise;
- 2º Estágio: Fase de Acidogênese;
- 3º Estágio: Fase de Acetogênese;
- 4º Estágio: Fase de Metanogênese.

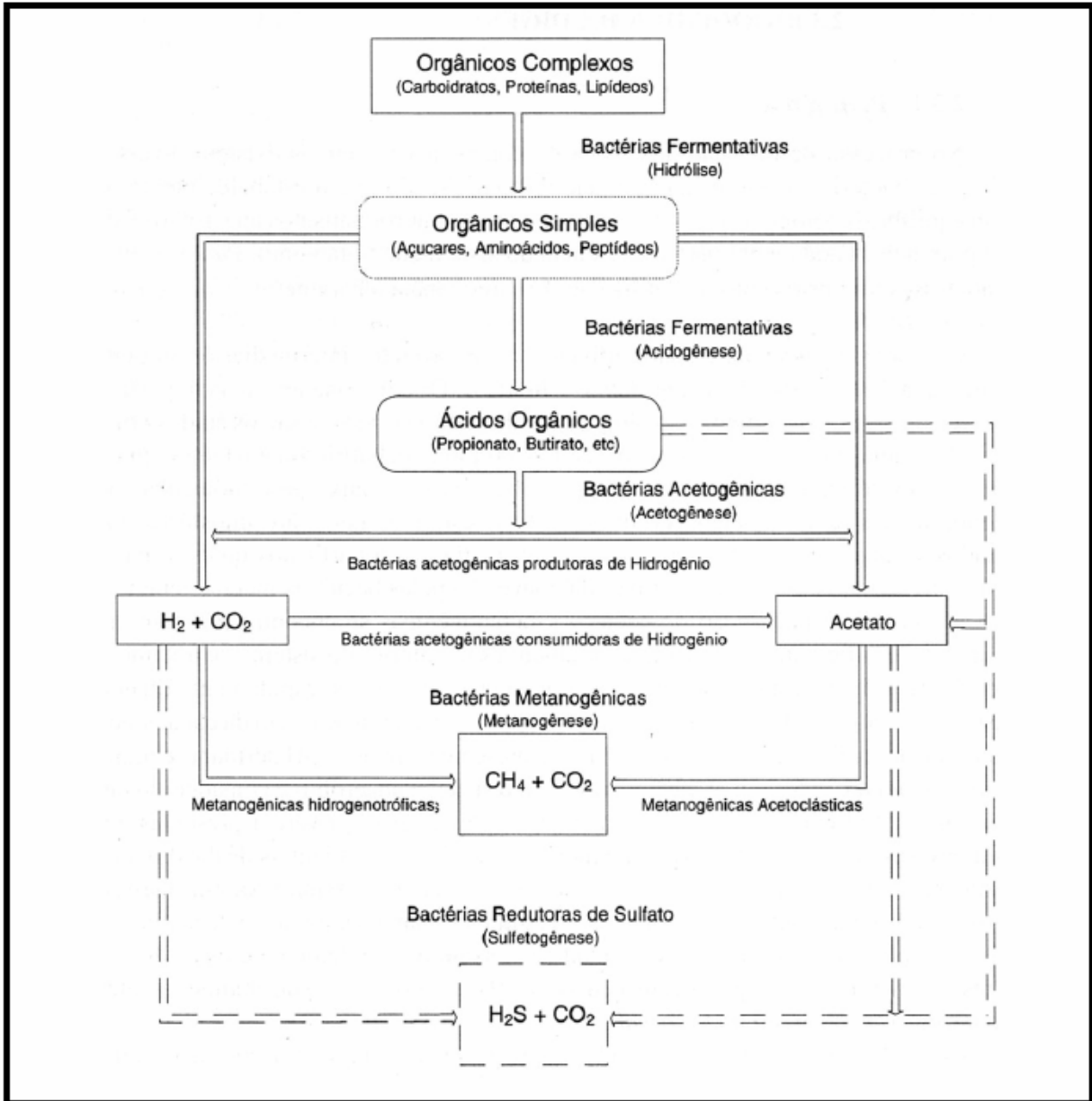


Figura 2 - Seqüência metabólica e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbica com redução de sulfato. Fonte: Chernicharo, (1997).

Como mostrado na Figura 2, o processo de digestão anaeróbica pode ser dividido em quatro fases bem características, sendo que uma via alternativa pode ocorrer quando na presença de sulfato, sendo essa etapa chamada de sulfetogênese (CHERNICHARO, 1997).

O primeiro estágio ocorre devido às bactérias denominadas hidrolíticas-fermentativas. Nesse estágio, a hidrólise dos carboidratos, proteínas e lipídeos originam açúcares,

aminoácidos, ácidos graxos de cadeias longas e álcoois (intermediários solúveis), que quando fermentados podem produzir ácidos orgânicos voláteis, acetato, hidrogênio e dióxido de carbono.

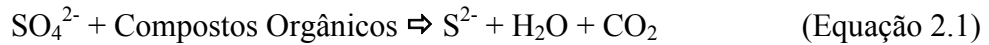
Na acidogênese, as bactérias fermentativas acidogênicas metabolizam as substâncias oriundas da etapa anterior até produtos mais simples, tais como ácidos orgânicos, acetato, hidrogênio, gás carbônico, etc. A fase de acetogênese, que ocorre em seguida, consiste na metabolização de alguns produtos da etapa anterior pelo grupo de bactérias acetogênicas, gerando mais acetato, dióxido de carbono e hidrogênio.

O 3º estágio apresenta um grupo de bactérias especiais, denominadas bactérias metanogênicas (Archae metanogênicas), que são tidas como responsáveis pela fase limitante do processo. Essas espécies bacterianas, através da descarboxilação do acetato ou da redução do dióxido de carbono e hidrogênio, produzem o CH_4 , CO_2 e H_2O (VAZOLLER,1993).

Uma outra etapa que pode ocorrer devido à presença de sulfatos é a sulfetogênese, ou seja, formação de H_2S no meio, fruto da atuação das bactérias redutoras de sulfato, que competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, o acetato.

As bactérias redutoras de sulfato vêm sendo muito estudadas ao longo deste século. São microrganismos que realizam a redução desassimilativa, onde o íon sulfato atua como agente oxidante para a metabolização da matéria orgânica. Uma pequena parcela do enxofre reduzido é assimilada pelos microrganismos, porém, a maior parte é excretada para o ambiente na forma de íon sulfeto, normalmente hidrolisado a H_2S livre (POSTGATE, 1984). Todas as plantas, algas, fungos e a maioria das bactérias, realizam a redução assimilativa, onde os íons sulfato são reduzidos a sulfeto e este é incorporado às várias moléculas orgânicas como aminoácidos e coenzimas (BITTON, 2005).

Na presença de sulfato (SO_4^{2-}) e de compostos orgânicos, as bactérias redutoras de sulfato produzem sulfeto (Equação 2.1), que dependendo do pH pode se tornar volátil.



Em adi\u00e7\u00e3o, o hidrog\u00eanio gasoso pode atuar como doador na cadeia de transporte de el\u00e9trons (Equa\u00e7\u00e3o 2.2), formando o H₂S.



O processo de redu\u00e7\u00e3o global do sulfato, segundo Gibert et al. (2002), pode ser representado pela Equa\u00e7\u00e3o 2.3, onde CH₂O representa um composto org\u00e2nico.



Lactato, acetato, formato, piruvato, colina e certos \u00e1lcoois prim\u00e1rios como metanol, etanol, propanol e butanol, englobam alguns dos substratos utilizados pelas bact\u00e9rias redutoras de sulfato como fonte de energia para seu crescimento (HANSEN, 1994).

Devido suas peculiaridades, as BRS foram rapidamente reconhecidas como produtoras de altas concentra\u00e7\u00f5es de sulfeto, na presen\u00e7a de doadores de el\u00e9trons e sulfato em concentra\u00e7\u00f5es n\u00e3o limitantes, normalmente na escala de milimolar (RABUS, 2000).

Desde sua descoberta, as BRS t\u00eam sido classificadas como anaer\u00f3bias obrigat\u00f3rias, embora algumas esp\u00e9cies possam tolerar e reduzir oxig\u00eanio por um determinado per\u00edodo de tempo, sendo classificadas como anaer\u00f3bias aerotolerantes. Considerando que o esgoto dom\u00e9stico cont\u00e9m bact\u00e9rias capazes de completar essas rea\u00e7\u00f5es, bem como mat\u00e9ria org\u00e2nica e quantidades vari\u00e1veis de \u00edons sulfato, o potencial para produ\u00e7\u00e3o de sulfetos de hidrog\u00eanio sempre existe (METCALF & EDDY, 1991).

Remo\u00e7\u00e3o pela digest\u00e3o anaer\u00f3bia

Segundo Langenhove e De Heyder (2001), desde 1923, a biodegrada\u00e7\u00e3o \u00e9 um conceito b\u00e1sico para o controle das emiss\u00f5es de H₂S em esta\u00e7\u00f5es de tratamento de esgotos. Cientificamente, biodegrada\u00e7\u00e3o \u00e9 um processo de degrada\u00e7\u00e3o, transforma\u00e7\u00e3o ou decomposi\u00e7\u00e3o de subst\u00e2ncias vegetais e/ou animais, definidas com mat\u00e9ria org\u00e2nica. V\u00e1rios

produtos sintéticos produzidos pelo homem também são passíveis de biodegradação, sendo eles conhecidos como produtos biodegradáveis.

A biodegradação, definida como um processo biológico de tratamento dos gases odorantes, consiste na transferência desses gases indesejáveis para a fase líquida e, em seguida, na degradação destes compostos por meio de microorganismos (fungos e bactérias).

O principal gás biodegradado pelos microorganismos é o sulfeto de hidrogênio, produto da redução do sulfato, sendo ele o odorante mais comumente associado aos odores provenientes de ETE. No ciclo biológico do enxofre, o sulfeto de hidrogênio é o composto mais reduzido enquanto que o sulfato é o composto mais oxidado (FIGURA 3).

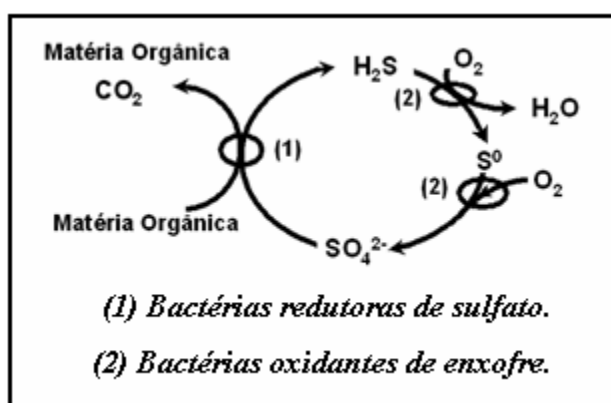


Figura 3 - Ciclo biológico do enxofre em ambientes aquáticos.

Fonte: Nishimura e Yoda, (1997).

O ciclo do enxofre ocorre em ambientes naturais, onde reações de transformação sequencial convertem átomos de enxofre numa variedade de estados de oxidação, como enxofre elementar (S⁰), sulfato (SO₄²⁻), sulfeto (H₂S, HS⁻, S²⁻) e compostos orgânicos sulfídricos (R-SH), dependendo do pH (VALLERO, 2001). O HS⁻ é a forma predominante a um pH neutro, o S²⁻ é a forma predominante a um pH alcalino e o H₂S é a forma predominante a um pH ácido (KOYDON, 2004).

De acordo com a cinética de biodegradação, a biodegradabilidade de um composto odorante depende de suas funções químicas (BELLI, 2001). O Quadro 2 apresenta uma

classificação das principais famílias químicas e suas respectivas velocidades de biodegradação.

Quadro 2 - Velocidade de biodegradabilidade dos compostos voláteis.

Compostos e Famílias	Velocidade de Biodegradação
Álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, ácidos orgânicos, aminas, mercaptanas, H₂S, NO_x, SO₂, HCl, NH₃, PH₃, SiH₄, Hf	Alta
Hidrocarbonetos, fenóis, cloreto de metila	Baixa
Hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos, CS₂	Muito baixa

Fonte: Belli, (2001).

O pH e a temperatura são dois parâmetros importantes sobre as cinéticas de biodegradações. A maioria dos microorganismos responsáveis pela degradação biológica dos compostos odorantes se desenvolve em pH de 6,0 a 9,0. Estes microorganismos atuam principalmente na faixa de temperatura mesofílica (entre 45 e 60 °C) e se desenvolvem em temperaturas entre 10 a 65 °C, sendo a condição ótima a 37 °C (BELLI, 2001).

3.2.2.2 Remoção de Gases Odorantes pela Oxidação Química

A oxidação química está baseada na transformação de moléculas ambientalmente indesejáveis em moléculas menos tóxicas, podendo ser assimiladas de modo mais harmonioso nos ciclos da natureza. Efluentes contendo altas concentrações de H₂S, quando lançados em unidades com aeração por ar difuso, têm o H₂S oxidado a SO₂ devido à ação das bactérias oxidantes de enxofre. Segundo Nishimura e Yoda (1997), esse processo apresenta uma eficiência na remoção de H₂S superior a 99%.

Numa reação química de oxidação-redução há transferência de elétrons entre os reagentes, onde a oxidação está relacionada à perda de elétrons. O composto oxidante (oxigênio, ar atmosférico purificado, cloro, hipoclorito de sódio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e sais férricos), é aquele que ganha elétrons e é reduzido, enquanto que o

composto redutor (responsável pelos maus odores), perde elétrons e é oxidado (SCHAFER, 1995).

Segundo Schafer (1995), como o composto oxidante é reduzido, os íons sulfeto perdem elétrons e são oxidados a enxofre (Equação 2.4) ou a íons sulfato (Equação 2.5), os quais podem ser liberados através da corrente efluente à unidade de tratamento, evitando dessa forma a emissão de H₂S à atmosfera.



Desta forma, a oxidação dos compostos odorantes presentes no esgoto (sulfetos dissolvidos e outros), devido à injeção de oxigênio, ar atmosférico ou adição de compostos químicos oxidantes, é uma maneira eficiente de controlar a emissão de gases odorantes em ETE.

3.2.2.3 Remoção de Gases Odorantes pela Volatilização e *Stripping*

Dentre os mecanismos de remoção de gases odorantes numa ETE, apenas a volatilização e o *stripping* contribuem para a emissão desses gases para a atmosfera. Esses mecanismos resultam na emissão de gases odorantes a partir dos seguintes processos.

Volatilização em unidades com superfície quiescente

As unidades da ETE que apresentam esgoto exposto à atmosfera podem emitir gases odorantes através da volatilização, onde esses compostos se desprendem da fase líquida indo para a fase gasosa, ocorrendo uma transferência de massa. Para a fase líquida do esgoto exposto à atmosfera (interface líquido-ar), é dado o nome de superfície quiescente.

A interface líquido-ar das superfícies quiescentes são caracterizadas pelo baixo grau de agitação, comumente encontradas em processos de tratamento de esgotos. Entretanto, a emissão de gases odorantes em superfícies quiescentes está fortemente relacionada à

velocidade do vento (que gera turbulência, formando ondas e criando correntes de arraste), à área superficial de esgoto exposta à atmosfera, à temperatura, ao tempo de detenção do esgoto na unidade de tratamento, à profundidade da unidade, à concentração do composto no esgoto, às propriedades físico-químicas do composto (como volatilidade e difusividade), e à presença de mecanismos que inibem a volatilização (como filme de óleo ou mecanismos competitivos, como a biodegradação).

A emissão de gases odorantes em superfícies quiescentes é devido aos mecanismos de difusão, convecção ou ambos, estando a difusão relacionada com a concentração dos odorantes na superfície do líquido. Se essa concentração for muito maior que sua concentração na atmosfera, esses gases volatilizam e se difundem no ar, buscando com isso alcançar o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa. A convecção é devido a corrente de ar sobre a superfície do líquido, onde há o transporte dos compostos gasosos da superfície para a atmosfera. O mecanismo de volatilização também pode ser agravado quando a fase líquida do esgoto passa por vertedores, estruturas de queda d'água, canais ou algum processo mecânico que resulte na agitação do esgoto (SÁ, 2005).

Volatilização em vertedores, estruturas de queda d'água e canais

Em ETE, as unidades que contêm vertedores, estruturas de queda d'água e canais, também são responsáveis pela emissão de gases odorantes, sendo predominantemente influenciadas pela área superficial do esgoto exposto à atmosfera, pela velocidade do escoamento, pela profundidade e comprimento do vertedor, pela inclinação do canal e pela altura de queda do filme de esgoto. A qualidade do esgoto (efluente primário ou secundário) também é um fator significativo (NAKASONE et al., 1987; PINCINCE, 1991; LABOCHA et al., 1996; RAHMÉ et al., 1997; *apud* GOSTELOW et al., 2001^C).

O estudo da emissão de gases odorantes em vertedores, estruturas de queda d'água e canais está baseado na ação dos mecanismos de transferência de massa (GOSTELOW et al., 2001^C). Segundo Corsi e Olson (1998), cinco formas de transferência de massa podem ocorrer entre as fases líquida e gasosa: (i) transferência do filme de esgoto em queda; (ii)

gotículas que se desintegram do jato de esgoto; (iii) respingos e gotículas aspergidas devido ao impacto do jato de esgoto com a superfície da massa líquida; (iv) superfície líquida altamente agitada; e (v) transferência das bolhas de ar resultantes do entranhamento do jato de esgoto na massa líquida.

Volatilização em unidades com aeração mecânica

Em unidades com aeração mecânica (ou superficial), a emissão de gases odorantes é devido à volatilização favorecida pela turbulência gerada com a agitação da massa líquida. Trabalhos experimentais usando reatores pilotos (ROBERTS e DANDLIKER, 1983; MUNZ e ROBERTS, 1989), indicaram que em tanques aerados mecanicamente a transferência de massa da fase líquida para a gasosa é linearmente proporcional à potência do aerador e ao volume do tanque a ser aerado.

Bolhas de ar difundidas na massa de esgoto (stripping)

Em unidades com aeração por ar difuso, como o biofiltro aerado submerso, as bolhas de ar difundidas na massa do esgoto emergem a interface líquido-ar totalmente saturadas de compostos odorantes (equilíbrio químico), sendo emitidas à atmosfera. Com isso, o *stripping* é um mecanismo onde a injeção de ar por compressores ou cilindros geram bolhas que são impregnadas pelos gases odorantes presentes na massa de esgoto, ocorrendo assim sua remoção e conseqüente emissão para a atmosfera.

Os pesquisadores Matter-Müller et al. (1981), investigaram em reatores aerados por difusão (em regime hidráulico de fluxo contínuo e em regime de batelada), a transferência de massa de compostos orgânicos voláteis (COV) para a atmosfera. As pesquisas mostram que a transferência de COV depende fortemente do tipo de operação de contato líquido-gás (aeração por bolhas ou aeração superficial). Para a aeração por bolhas de ar, a emissão dos compostos odorantes está relacionada à vazão de ar que está sendo difundida, à área exposta à atmosfera, ao volume do tanque de aeração, à concentração dos compostos odorantes, ao coeficiente global de transferência de massa e ao seu grau de saturação.

Segundo Bonani (1998), para o controle de odores em sistemas de tratamento de esgotos, a metodologia de aeração por bolhas de ar é utilizada com sucesso, visto que o ar atmosférico é uma fonte inesgotável de oxigênio, reduzindo os custos do processo. A injeção de ar aumenta a concentração do oxigênio dissolvido (C_{OD}) no esgoto, prevenindo com isso a formação de sulfetos dissolvidos.

3.2.3 ETE do Tipo Compacta

ETE do tipo compacta apresenta a mais compacta tecnologia de tratamento de esgotos sanitários disponível atualmente no Brasil. Nesse tipo de ETE, a associação em série de um reator anaeróbio do tipo UASB e biofiltros aerados submersos (BF), constitui um processo biológico que trata o esgoto em nível secundário (MAGRIS, 2006). Essas duas unidades de tratamento possuem em comum as seguintes características: compactidade, alta concentração de biomassa ativa no volume reacional, idades de lodo elevadas, resistência a choques hidráulicos e de carga orgânica, possibilidade de cobertura e capacidade de produção de efluentes de excelente qualidade (GOLÇALVES, 2001).

Essa típica estação de tratamento de esgotos tem como característica principal o baixo custo de implantação e manutenção (apresentam configurações otimizadas e processos construtivos inteligentes), sendo originalmente concebidas integrando conceitos de minimização de impactos ambientais e alocação em ambientes urbanos densamente povoados, onde a sensibilidade da população é um fator determinante para a auto sustentabilidade desse tipo de empreendimento (GONÇALVES, 2002, *apud* MAGRIS, 2006).

As tecnologias adotadas em ETE do tipo compacta tiveram uma grande aceitabilidade, proporcionando sua utilização no Brasil e em outros países, como na Costa Rica, onde a principal ETE da capital San José, com capacidade para atender a uma população de 2,4 milhões de habitantes, foi projetada com base nessa tecnologia. Essa típica estação de

tratamento também foi construída nos Emirados Árabes, Camboja, Vietnã e Tailândia, além de várias outras cidades brasileiras (GOLÇALVES, 2002).

Gonçalves (2002) descreve que uma ETE compacta deve possuir estação elevatória, gradeamento, desarenador, reator UASB, biofiltros aerados submersos, leitos de secagem e reator de desinfecção por radiação ultravioleta. Segundo o autor, o esgoto que chega a estação elevatória passa por um gradeamento que retira os sólidos suspensos, sendo o esgoto posteriormente bombeado para a caixa de areia situada no topo do reator UASB. Em seguida esse esgoto é enviado ao reator UASB, que após tratá-lo anaerobicamente, o encaminha a etapa aeróbia do tratamento, sendo composta por biofiltros aerados submersos secundários (o efluente dos biofiltros secundários também pode ser encaminhado a outros biofiltros, chamados de biofiltros terciários). Após os biofiltros, o efluente é encaminhado ao reator ultravioleta para desinfecção, podendo em seguida ser encaminhado ao corpo receptor (FIGURA 4).

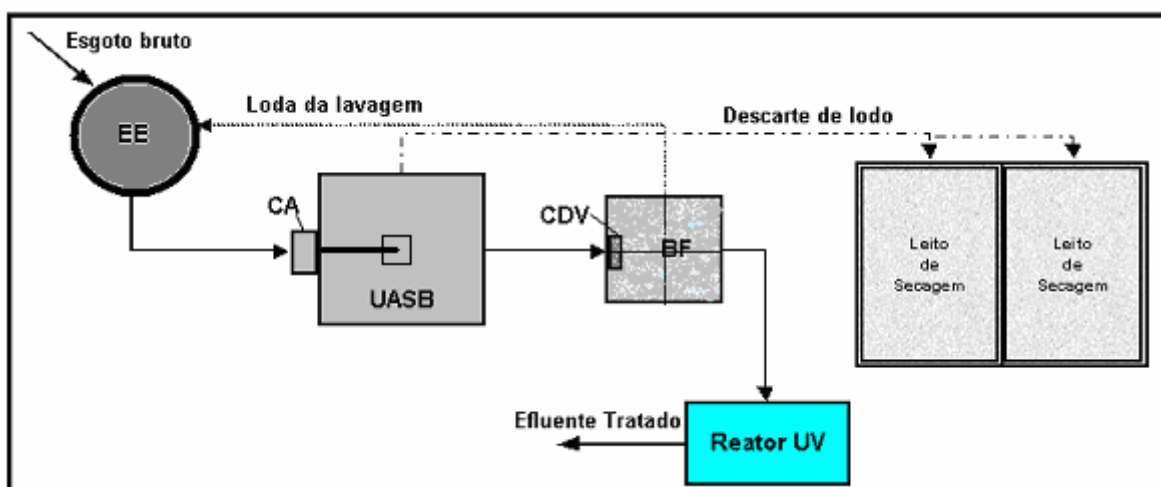


Figura 4 - Desenho esquemático da ETE-UFES, vista superior.

Fonte: Adaptado de Gonçalves, (2002).

3.2.3.1 Mecanismos de Geração, Remoção e Emissão de Gases Odorantes em ETE do Tipo Compacta

A tecnologia de tratamento desta ETE consiste em unidades responsáveis por gerar, remover e/ou emitir certa quantidade de gases odorantes. Nesse tipo de ETE, a geração de H₂S é significativa somente no UASB, pois a ação das BRS está restrita aos meios anaeróbios e facultativos. Entretanto, o esgoto bruto já contém certa quantidade de enxofre proveniente de dejetos humanos, produtos de limpeza e resíduos industriais.

Como a remoção de gases odorantes em estações de tratamento de esgotos está relacionada a processos físico-químicos e biológicos, as tecnologias de tratamento implementadas em ETE compacta possibilitam essa remoção, onde os mecanismos de volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química, podem estar atuando nas unidades dessa típica ETE, como demonstrado no Quadro 3.

Quadro 3 – Unidades de uma ETE compacta e os respectivos mecanismos de geração, remoção e emissão.

Unidades	Mecanismos de Geração	Mecanismos de Remoção	Mecanismos de Emissão
Estação Elevatória	Não há	Volatilização	-Volatilização devido ao fluxo de esgoto em queda livre.
Caixa de Areia	Não há	Volatilização	-Volatilização devido à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera;* -Volatilização devido ao fluxo de esgoto pelo vertedor.
Reator UASB	Ação das BRS	Volatilização	-Volatilização devido à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera;* -Volatilização devido ao fluxo de esgoto pelos vertedores circular e quadrado.
Caixa de Distribuição de Vazão	Não há	Volatilização	-Volatilização devido à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera;* -Volatilização devido ao fluxo de esgoto pelo vertedor.
Biofiltro Aerado Submerso	Não há	Volatilização <i>Stripping</i> Biodegradação Oxidação Química	-Volatilização devido à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera;* - <i>Stripping</i> devido às bolhas de ar difundidas na massa de esgoto.

* A volatilização devido à passagem do vento pela superfície do esgoto só acontece se a unidade projetada estiver aberta à atmosfera.

Fonte: Adaptado de Lopes, (2005).

A emissão de gases odorantes em ETE compacta ocorre devido aos mecanismos de volatilização e *stripping*. Esses mecanismos removem os gases odorantes contidos na fase líquida e os emite à atmosfera, onde a volatilização acontece devido ao fluxo de ar (vento) que passa pela superfície do esgoto exposta à atmosfera (interface líquido-ar), e ao fluxo de esgoto que verte por vertedores e quedas d'água. Em relação ao mecanismo de *stripping*, bolhas de ar difundidas na massa de esgoto incorporam os gases odorantes presentes na unidade de tratamento. Essas bolhas emergem até a interface líquido-ar parcialmente ou totalmente saturadas, sendo em seguida emitidas à atmosfera. Visto que os mecanismos de volatilização e *stripping* resultam numa significativa emissão de gases odorantes para atmosfera, o Quadro 3 apresenta as unidades da ETE compacta onde esses mecanismos são atuantes.

De acordo com a modelagem matemática da remoção de H₂S em ETE do tipo compacta, realizada por Santos et al. (2003), Sá (2004) e Lopes (2005), a associação do reator UASB com biofiltros aerados submersos (associação tecnológica para o tratamento de águas residuárias proposta por Gonçalves et al. (2001)), resulta numa eficiência de remoção de gases odorantes bastante satisfatória, demonstrando dessa forma a viabilidade na utilização dos biofiltros aerados submersos para o pós-tratamento do esgoto efluente a reatores UASB.

3.2.3.2 Remoção de Gases Odorantes em Reator Anaeróbio com Manta de Lodo e Fluxo Ascendente (UASB)

Nos reatores do tipo UASB, a remoção de gases odorantes da fase líquida pode ser influenciada pelas diferentes metodologias implementadas nesse tipo de reator, que é ao mesmo tempo um decantador primário, um reator biológico propriamente dito, um decantador secundário e um digestor de lodo (VERONEZ, 2001). Esses processos de tratamento ocorrem simultaneamente no interior do UASB, por isso ele se difere de outras estações de tratamento, onde os mesmos processos geralmente acontecem em reatores e tanques distintos.

Aproximadamente a cada dois meses, o lodo acumulado no reator UASB (lodo com elevado grau de estabilização e adensamento) é descartado por gravidade e disposto em leitos de secagem para sua desidratação. Após passar por etapas de higienização com cal ou pasteurização, o lodo desidratado pode ainda ser reutilizado. Após a higienização, este lodo adquirirá características de um lodo classe “A”, podendo ser utilizado na agricultura (GONÇALVES, 2000).

Visto que o reator UASB pode estar exposto à atmosfera, a passagem do vento a certa velocidade pode carregar as moléculas de gás odorante contidas na interface líquido-ar do reator UASB, removendo-as da superfície do esgoto e emitindo-as à atmosfera. Juntamente a esse processo físico de remoção, o fluxo do esgoto pelos vertedores existentes na alimentação e na descarga desse reator também são responsáveis pela transferência dos gases odorantes para a atmosfera. Esses são os mecanismos de volatilização que podem ocorrer num reator UASB.

3.2.3.3 Remoção de Gases Odorantes em Biofiltros Aerados Submersos (BF)

Contendo altas concentrações de gases odorantes, o efluente do reator UASB é encaminhado até o fundo dos biofiltros aerados submersos, fluindo ascendentemente pelo meio granular inerte (meio suporte submerso na massa de esgoto), onde microorganismos se fixam e se desenvolvem (biofilme fixado). O sistema de aeração presente nessa unidade de tratamento é devido à injeção de ar comprimido, onde as bolhas de ar difundidas na massa de esgoto fluem ascendentemente pelo meio granular inerte.

Levando-se em consideração as ETE atualmente em operação, os biofiltros aerados submersos são os mais compactos processos de tratamento aeróbio, podendo ser construídos em concreto, fibra de vidro ou aço com revestimento contra corrosão. No caso destes dois últimos materiais, dependendo da capacidade de tratamento, as unidades podem ser pré-fabricadas e transportadas para o local de instalação da ETE compacta.

Os biofiltros aerados submersos podem ser caracterizados como reatores trifásicos, pois contém: (i) uma fase sólida, constituída pelo meio suporte e pelas colônias de microorganismos que nele se desenvolvem (meio filtrante); (ii) uma fase líquida, composta pelo líquido que permanentemente escoo através do biofilme fixado no meio suporte; e (iii) uma fase gasosa, gerada pela injeção de ar comprimido e, em reduzida escala, pelos gases subprodutos da atividade biológica.

Segundo Pujol et al. (1992), a lavagem periódica do meio filtrante é uma etapa obrigatória na operação dos BF, controlando assim a colmatção progressiva do meio pelo crescimento do biofilme (microorganismos e SS retidos). O intervalo entre lavagens depende da granulometria do material, da carga aplicada, das características do esgoto e da natureza da biomassa fixada. A maioria dos BF aplicados ao tratamento secundário de esgotos são dimensionados para operar durante períodos de tempo entre 24 e 48 horas. Para lavar o meio filtrante é necessário interromper completamente o funcionamento dos BF, ocorrendo isso quase sempre durante a madrugada (horário de pequenas vazões afluentes à ETE). Após o corte da alimentação de esgoto, a remoção do biofilme em excesso requer a exposição do meio filtrante a elevada turbulência, o que é obtido através da aplicação de elevadas cargas hidráulicas de ar e água. Geralmente, as descargas hidráulicas são realizadas no sentido contrário ao fluxo de esgoto (retro-lavagem), sendo o efluente dessa lavagem encaminhado a estação elevatória. A lavagem dos BF deve ser convenientemente dosada para preservar a integridade do meio filtrante, sendo a espessura do biofilme reduzida a proporções ideais, o que resulta no aumento da atividade metabólica da biomassa fixa e na redução da perda de carga hidráulica no meio granular (GONÇALVES et al., 2001).

Os BF são capazes de atingir diferentes objetivos de tratamento: (i) oxidação de matéria orgânica (PUJOL et al., 1992); (ii) nitrificação secundária ou terciária (CARRAND et al., 1990; TSCHUI et al., 1993); (iii) desnitrificação (LACAMP et al., 1992); (iv) desfosfatação físico-química (GONÇALVES et al., 1992); e (v) remoção de gases odorantes (GONÇALVES, 2002).

A remoção dos gases odorantes em biofiltros aerados submersos acontece devido aos mecanismos de: (i) biodegradação, onde os microorganismos degradam uma porcentagem dos gases odorantes que passam pelo biofilme fixado no meio suporte; (ii) oxidação química, onde os gases odorantes são oxidados a sulfato pelas bactérias oxidantes de enxofre; (iii) *stripping*, onde as bolhas de ar difundidas na massa de esgoto seguram os gases odorantes e os leva até a interface líquido-ar da unidade BF, acarretando na emissão dos gases odorantes para a atmosfera; e (iv) volatilização, onde a passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera remove os gases odorantes presentes na interface líquido-ar, acarretando na sua emissão para a atmosfera.

A influência da biofiltração no controle de H_2S foi avaliada por Yang e Allen (1994) em escala laboratorial, onde os resultados revelaram uma eficiência de remoção de 99,2%, para um valor de pH igual a 3,2. Nessa pesquisa também foi reportado que a temperatura ideal de operação do biofiltro está entre 30 e 40 °C, sendo esta a temperatura ótima para a ação das bactérias mesofílicas.

A remoção de H_2S através da biofiltração também foi estudada por Nishimura e Yoda (1997), estando os resultados de eficiência similares aos obtidos por Yang e Allen (1994). Entretanto, foi verificado que a associação de altas concentrações de sulfato e baixos valores de pH podem inibir a atividade biológica dos microorganismos, reduzindo significativamente a eficiência na remoção de H_2S .

3.3 MODELAGEM DA EMISSÃO DE GASES ODORANTES EM ETE

3.3.1 Modelos de Emissão Desenvolvidos

Vários são os modelos de emissão desenvolvidos desde o começo dos anos 80, sendo seu uso favorecido devido ao baixo custo de desenvolvimento e implementação, além de serem uma alternativa a outros métodos também utilizados para se estimar a taxa de remoção de COV nas diferentes unidades da estação de coleta e/ou tratamento de esgotos sanitários e/ou industriais. Pelos modelos de emissão também é possível estimar a concentração e a

taxa de emissão de odores em cada unidade do processo de tratamento, sendo que, dentro das unidades, os compostos odorantes podem acumular, seguir o fluxo ou serem removidos pelos mecanismos de remoção (volatilização, *stripping*, adsorção, absorção e/ou oxidação química).

Os modelos de emissão diferem por contemplar distintas hipóteses e/ou equações empíricas. A partir do balanço de massa em cada unidade de tratamento, os modelos podem considerar alguns ou todos os mecanismos de remoção de gases odorante.

Encontram-se disponíveis na literatura diversos modelos de emissão que contemplam diferentes equações empíricas e hipóteses para estimar a taxa de remoção de gases odorantes em sistemas de tratamento de esgotos: NAMKUNG e RITTMANN, 1987; BAILLOD et al., 1990; CORSI e CARD, 1991; PINCINCE, 1991; MELCER et al., 1992 e 1994; USEPA, 1994 e 1995; CORSI e QUIGLEY, 1996; JONES et al., 1996; THOMPSON et al., 1996; EASTERN RESEARCH GROUP, 1997; SCHROY, 1997; SOSZYNSKI et al., 1997; ALLEN et al., 1998; BRADY et al., 1998; CORSI e OLSON, 1998; GOSTELOW et al., 2001^C; LYRA, 2001. Uma descrição sucinta de vários desses modelos pode ser encontrada em Sá (2004).

Diferentes modelos de emissão foram avaliados por Mihelcic et al. (1993), onde pesquisaram o desenvolvimento das equações empíricas responsáveis por simular os mecanismos de volatilização e *stripping*, atuantes nos diversos processos de tratamento de esgotos, como canais de coleta, tratamento preliminar e primário, vertedores, quedas d'água e unidade com aeração por ar difuso ou mecânica. O estudo revelou que algumas informações disponíveis na literatura ainda são pouco confiáveis, e concluíram dizendo que novas pesquisas são fundamentais para o desenvolvimento de modelos de emissão mais acurados. Mihelcic et al. (1993) também reportaram que os modelos de emissão devem considerar os mecanismos de biodegradação e adsorção.

As diferentes formulações utilizadas para simular os mecanismos de volatilização, *stripping*, biodegradação e adsorção, foram avaliadas por Ferro e Pincince (1996^A, 1996^B),

a partir dos modelos TOXCHEM+, BASTE e WATER8. Os resultados apresentados reportam que a diferença mais relevante entre os modelos de emissão está relacionada às equações empíricas implementadas para simular o mecanismo de volatilização em superfícies quiescentes.

Baseado na medição do potencial de emissão de odores em unidades de tratamento de esgotos (odor potencial), o modelo de emissão desenvolvido por Hobson (1995), Yang et al. (1999, 2000) e Vincent (2001), pode estimar a taxa de emissão de H₂S em ETE, onde utilizaram um túnel de vento no auxílio das medições. Os pesquisadores revelaram que a eficiência dos modelos de emissão é bastante influenciada pela correta medição da concentração de H₂S dissolvido na massa de esgoto, além dos parâmetros específicos do processo de tratamento, como velocidade do vento, vazão de esgoto, área superficial exposta à atmosfera, altura de queda do esgoto e comprimento do vertedor.

3.3.2 Validação dos Modelos de Emissão

A validação dos modelos de emissão pode ser realizada a partir da comparação entre as taxas de emissão estimadas pelos modelos e as taxas de emissão medidas experimentalmente. Outras formas de validação que podem ser utilizadas são: (i) comparar a concentração odorante estimada pelos modelos de emissão com a concentração odorante medida experimentalmente; (ii) comparar os resultados estimados pelo modelo com resultados estimados por outros modelos disponíveis e já validados; e (iii) comparar os resultados estimados pelo modelo de emissão com os resultados da distribuição espacial de odor (mapa da concentração do odor ao redor da fonte emissora), determinada por um modelo de dispersão, entre outros.

O modelo de emissão desenvolvido por Namkung e Rittmann (1987), que considerou os mecanismos de *stripping*, biodegradação e adsorção, como os responsáveis pela remoção de COV em tanques de lodo ativado com aeração difusa, foi validado pelos pesquisadores a partir da medição da concentração de onze COV (as amostras foram coletadas no esgoto afluente e efluente de duas ETE de Chicago, EUA). O resultado das análises foi comparado

com os resultados estimados pelo modelo, onde foi verificado uma diferença de 3% e 9% entre as taxas de remoção medidas experimentalmente e as estimadas pelo modelo, respectivamente a cada uma das ETE.

Medições experimentais foram comparadas com os resultados estimados pelo modelo BASTE, resultando na validação do modelo de emissão desenvolvido e implementado por Corsi e Card (1991), onde consideram nesse modelo os mecanismos de volatilização, *stripping*, biodegradação e adsorção. Os pesquisadores coletaram e analisaram amostras do esgoto afluente e efluente as unidades de tratamento preliminar de oito ETE em São Francisco, EUA, onde mediram a taxa de emissão e a concentração de cinco COV.

Devido à relevante emissão de H₂S em ETE, Gostelow et al. (2001^C) reportaram que não há restrições quanto à estimativa da concentração e das taxas de remoção e emissão de H₂S a partir de modelos de emissão que estimam a concentração e as taxas de remoção e emissão de COV. Seus estudos foram baseados em dois modelos disponíveis comercialmente, o TOXCHEM+ (inclui como mecanismos de remoção a volatilização, o *stripping*, a biodegradação e a adsorção) e o WATER8 (inclui como mecanismos de remoção a volatilização, o *stripping* e a biodegradação).

O modelo de emissão, desenvolvido por Gostelow et al. (2001^C) e chamado por Sá (2004) e Lopes (2005) de modelo GPC, considera apenas a volatilização e o *stripping* como mecanismos de remoção. Os autores apresentaram as equações empíricas utilizadas para estimar a concentração e a taxa de remoção e emissão de H₂S em unidades que podem conter superfícies quiescentes, canais, vertedores, quedas d'água, aeração por ar difuso, aeração superficial mecânica e filtros biológicos percoladores. Ao aplicarem o modelo em seis unidades de tratamento de ETE, a pesquisa revelou que os resultados da estimativa da concentração e das taxas de remoção e emissão de H₂S exibiam uma significativa precisão para a maioria das unidades examinadas, quando comparadas com os resultados estimados pelos modelos comerciais TOXCHEM+ e WATER8.

Após uma revisão da literatura, Sá (2004) implementou e testou quatro diferentes modelos de emissão (AP-42, GPC, TOXCHEM+, WATER8), descritos no Quadro 4. Ao verificar a acurácia desses modelos, os resultados indicaram que a estimativa das taxas de remoção de H₂S e da concentração de H₂S no efluente de cada unidade de uma ETE compacta estavam dentro do intervalo de confiança (IC) de 95% quando comparada com os dados experimentais, exceto para a unidade BF. Nessa unidade de tratamento, os modelos subestimaram significativamente a remoção de H₂S, sendo isso devido a não consideração dos mecanismos de biodegradação e oxidação química. Para os quatro modelos testados, o pesquisador reporta que, apesar das estimativas estarem dentro do intervalo de confiança quando comparadas com os dados experimentais (exceto para a unidade BF), os valores estimados por cada um dos modelos foram substancialmente diferentes, sendo que, o modelo GPC se destacou como o mais acurado.

Quadro 4 - Características dos modelos de emissão avaliados por Sá (2004).

Modelo	Características Principais
AP-42	Modelo de emissão para sistemas de coleta e tratamento de esgotos. O modelo inclui remoção de contaminantes através da volatilização (superfície quiescente, vertedores e queda d'água), <i>stripping</i> (saturação completa) e biodegradação (cinética de Monod).
GPC	Modelo de emissão para tanques de sedimentação (superfície quiescente), canais, vertedores e estruturas de queda d'água, sistemas com aeração mecânica e por difusão (saturação parcial) e filtros biológicos percoladores.
TOXCHEM+	Modelo de emissão para unidades de coleta e tratamento de esgotos e lodo. Único modelo de tratamento com opção de regime não permanente. Capaz de estimar emissões em sistemas de tratamento preliminar, decantadores primário e secundário, sistemas com aeração mecânica e por difusão, estruturas de queda d'água e vertedores, filtros biológicos percoladores, digestores de lodo. O modelo inclui como mecanismo de remoção a volatilização, a adsorção, o <i>stripping</i> (saturação parcial) e a biodegradação (Cinética de Monod ou aproximação em primeira ordem).
WATER8	Modelo de emissão para sistemas de tratamento preliminar contendo superfícies quiescentes. Os mecanismos de remoção considerados em sistemas aerados são a volatilização e o <i>stripping</i> . Mecanismos de remoção para tratamento secundário incluem volatilização e <i>stripping</i> e biodegradação (Cinética de Monod).

Fonte: Sá, (2004).

Lopes (2005) acrescentou ao modelo proposto por Gostelow et al. (2001^c), modelo GPC, os mecanismos de remoção de H₂S por biodegradação e por oxidação química, buscando com isso validar o modelo de emissão responsável por estimar as concentrações efluentes e as taxas de remoção e emissão de H₂S em cada unidade de uma ETE do tipo compacta (do mesmo tipo estudada por Sá (2004) e Santos et al. (2003, 2006)). Após as adaptações implementadas por Lopes (2005), o modelo de emissão passou a apresentar bons resultados, sendo capaz de simular, ao longo das unidades UASB e BF, a redução da concentração de H₂S dentro do intervalo de confiança de 95% para a média.

3.3.3 Calibração de Modelos Matemáticos de Emissão

A preocupação em encontrar soluções que conduzam a um melhor aproveitamento dos recursos, aumento de produtividade e qualidade, redução de custos e alto desempenho, entre outros, tornou os modelos de emissão ainda mais complexos, exigindo grande capacidade de processamento computacional. No entanto, a busca pela solução desejada pode não ser uma tarefa fácil, surgindo neste contexto os métodos de calibração, que buscam melhorar a eficiência dos modelos que simulam processos reais.

Conceitos sobre calibração

O conceito de calibração está relacionado à seleção de valores para parâmetros. Pode ser definido como um conjunto de procedimentos que visam maximizar ou minimizar uma determinada função, respeitando, se necessário, restrições de viabilidade impostas aos parâmetros do problema em estudo. Considerando as dificuldades relacionadas às interações entre variáveis e restrições, somente em poucas situações é possível modelar um problema real por completo (SOARES, 1997).

Em relação a problemas complexos, nem sempre o método de calibração escolhido encontrará a melhor solução, por isso, antes de se utilizar qualquer método, é necessário conhecer muito bem o que está sendo simulado. Como a maioria dos problemas ainda apresentam uma razoável margem de melhoria, não é difícil a obtenção de resultados

positivos, mesmo com uma escolha menos criteriosa da metodologia de calibração. Entretanto, quanto mais compatível for a metodologia adotada e o processo real em estudo, melhor será a qualidade da solução. Adicionalmente, a escolha adequada poderá minimizar custos com investimentos em hardware e software, necessários a obtenção da solução em tempo hábil (FLETCHER, 1980).

Métodos de calibração

Existem diferentes métodos de calibração, e cada um deles é mais adequado a uma determinada classe de problemas. Um procedimento para escolha do método consiste em avaliar os métodos que possuem uma maior robustez, estando relacionado ao balanço entre eficiência (rapidez), eficácia (convergência para solução global) e adaptação ao problema que se pretende calibrar (SOARES, 1997).

Seja qual for o método utilizado ou a área de aplicação, um problema de calibração é formado pelos seguintes itens (MATHEMATICAL OPTIMIZATION, 1995):

- Uma função objetivo: descrição formal do que se deseja (maior precisão, mais produtividade, menor custo, mais velocidade, mais quantidade e qualidade e tantos outros). Seja qual for o método utilizado, é possível adaptar a função objetivo de forma a buscar um resultado máximo ou o mínimo;
- Os parâmetros: descrição formal do que se pode ajustar na tentativa de atingir a meta, ou seja, o ponto ótimo na função objetivo. A escolha dos parâmetros é um passo importante para a correta elaboração formal da função objetivo;
- As restrições: representam regras impostas aos parâmetros da função objetivo. Elas são apresentadas como equações de igualdade ou desigualdade envolvendo um ou mais parâmetros da função.

Um exemplo de representação matemática dos itens descritos acima é:

$$\text{Minimizar/Maximizar } f(X), \quad X = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)^T \quad (1a)$$

$$\text{Sujeito a: } c_i(X) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (1b)$$

$$c_i(X) \geq 0, \quad i = m'+1, m'+2, \dots, m. \quad (1c)$$

Em (1a) tem-se a função objetivo $f(X)$, definida sobre os parâmetros x_1 a x_n , que por sua vez estão representados na transposta do vetor X . Temos em (1b) restrições de igualdade e em (1c) restrições de desigualdade (MATHEMATICAL OPTIMIZATION, 1995).

Nem todo problema de calibração apresenta exatamente o mesmo formato dos itens acima. Algumas vezes o problema pode não necessitar de restrições de igualdade ou desigualdade. Há situações onde o problema apresenta múltiplos objetivos, ou seja, mais de uma função objetivo (função de aptidão); nesses casos, o que geralmente se faz é adaptar o problema, agrupando essas funções de forma a compor uma única função, por meio do uso de pesos que atribuirão a importância correta a cada termo dessa única função.

Apesar da individualidade de cada método de calibração, existem algumas semelhanças que motivam a formação de grupos. O Quadro 5 mostra os três principais grupos de métodos de calibração.

Quadro 5- Principais métodos de calibração.

Métodos de Calibração	Métodos Determinísticos	Sem Cálculo de Derivadas	<i>Coordenadas Cíclicas</i> <i>Rosenbrock</i>
		Com Cálculo de Derivadas	<i>Newton</i> <i>Steepest Descent</i>
		Direções Conjugadas	<i>BFGS</i> <i>DFP</i> <i>Fletcher & Reeves</i>
		Métodos de Penalidade	<i>Exterior</i> <i>Interior</i> <i>Interior Estendida</i>
		Outros	<i>Elipsóide</i>
	Métodos Enumerativos	<i>Programação Dinâmica</i>	
	Métodos Estocásticos	Algoritmos Evolutivos	<i>Estratégias Evolutivas (EE)</i> <i>Programação Evolutiva (PE)</i> <i>Algoritmos Genéticos (AG)</i> <i>Sistemas Classificadores (SC)</i> <i>Programação Genética (PG)</i>
		Outros	<i>Simulated Annealing (AS)</i> <i>TABU</i>

Fonte: Soares, (1997).

Os métodos determinísticos possuem grande rapidez e precisão na procura do ponto ótimo, entretanto, o ponto ótimo encontrado é na maioria das vezes o ponto de ótimo local (FIGURA 5), sendo isso uma das desvantagens desse método de calibração. Esse método é formado por algoritmos que normalmente aplicam o cálculo das derivadas na função objetivo, buscando com isso determinar a direção de busca do ponto ótimo (ÁVILA, 2002).

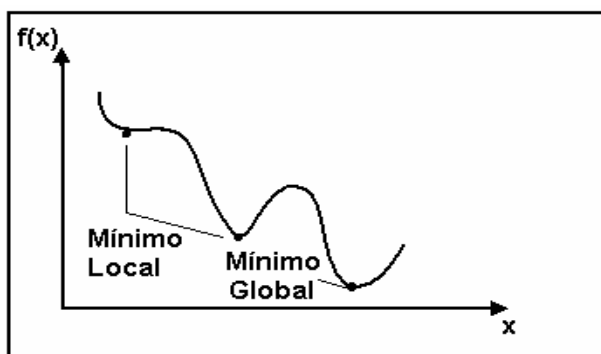


Figura 5 - Função multimodal de uma variável e os pontos de mínimo local e global.

Em relação aos métodos enumerativos, define-se um universo finito de busca, discretizando este espaço de modo a representar todas as possíveis soluções, verificando assim todos os pontos (busca exaustiva). É evidente que sua implementação seja muito simples, porém, também é óbvio que esta técnica se torne inviável para problemas onde o universo de busca é muito grande. Além disso, por mais fina que seja essa discretização, dificilmente cobrirá todos os pontos possíveis (SOARES, 1997).

Os métodos estocásticos buscam o ponto ótimo a partir de regras de probabilidade, com isso, a busca não é feita somente na vizinhança, aumentando assim a chance de encontrar o ponto ótimo global (FIGURA 5). As vantagens dos algoritmos estocásticos são a não necessidade de calcular derivadas e a capacidade de encontrar o ótimo global sem parar nos ótimos locais. Eles buscam o ótimo global de maneira “aleatória orientada”, sem necessitar de qualquer informação da derivada ou sobre o comportamento do problema, utilizando apenas as informações contidas na função objetivo. Uma desvantagem é que o número de avaliações da função objetivo, necessárias para se chegar à solução ótima, é normalmente superior ao número requerido pelos métodos determinísticos (MAN et al., 1996).

Dentre os métodos estocásticos mais conhecidos, as estratégias evolutivas, a programação evolutiva, os algoritmos genéticos, os sistemas classificadores e a programação genética se baseiam nos processos biológicos da genética e da evolução natural das espécies, simulando matematicamente as idéias da evolução natural propostas por Charles Darwin e às idéias sobre genética propostas por Mendel. Todos compartilham de uma base conceitual comum, que consiste na simulação da evolução de estruturas individuais, via processos de seleção e operadores de busca, referidos como operadores genéticos (OG), tais como cruzamento e mutação. Entretanto, os algoritmos genéticos (AG) simulam mais precisamente o comportamento aleatório da natureza, além de serem mais flexíveis e robustos. Os algoritmos genéticos têm se tornado conhecidos por serem capazes de encontrar soluções de qualidade num tempo razoável.

Os AG são apropriados para problemas onde o espaço de busca é muito grande e/ou quando o conjunto de restrições é numeroso. Usam o conceito de probabilidade, mas não são

simples buscas aleatórias; pelo contrário, eles buscaram direcionar a busca para regiões onde é provável que o ótimo global esteja. Além disso, em relação aos outros métodos de calibração, os AG diferem nos seguintes pontos (GOLDBERG, 1989):

- A busca pela melhor solução do problema é feita sobre uma população de pontos, e não sobre um único ponto, reduzindo sensivelmente o risco da solução recair sobre um máximo ou mínimo local;
- Os AG realizam uma busca cega. A única exigência é o conhecimento do valor da função objetivo referente a cada indivíduo escolhido aleatoriamente (solução candidata à calibração). Não há necessidade de qualquer outra informação do problema que está sendo calibrado;
- Os AG usam operadores estocásticos e não regras determinísticas para guiar uma busca altamente exploratória e estruturada, onde as informações acumuladas nas iterações (gerações) anteriores são usadas para direcionar essa busca.

Apesar da simplicidade, os resultados obtidos com a aplicação dos algoritmos genéticos, segundo Goldberg (1989), permite concluir que esse método de busca é robusto (eficiente e eficaz) para uma grande variedade de problemas.

Uma estratégia interessante consiste em trabalhar com métodos híbridos, onde, inicialmente utilizam-se métodos estocásticos para determinar a região que contém o extremo global e, logo após, aplica-se um método determinístico para buscar o ponto ótimo global. Isto foi feito por Vasconcelos (1997), entre muitos outros.

3.4 ALGORITMOS GENÉTICOS

Os algoritmos genéticos foram criados com o intuito de imitar alguns dos processos observados na evolução natural das espécies (Leis de Darwin) e na genética natural (Leis de Mendel), combinando os conceitos de adaptação seletiva, sobrevivência dos indivíduos mais capazes e troca de material genético (GOLDBERG, 1989).

A partir de um conjunto de soluções iniciais, obtidas aleatoriamente, os AG são capazes de fazer com que essas soluções evoluam por sucessivas gerações até obter a solução ótima, ou aproximadamente ótima. Seu funcionamento segue o princípio básico de que as novas gerações serão mais “evoluídas” que as gerações anteriores.

Esses algoritmos consistem basicamente em encontrar, dado uma população de indivíduos (cada indivíduo da população representa uma possível solução do problema), aquele que melhor atende às condições previamente especificadas (maior ou menor índice de aptidão). É a partir dos princípios de seleção dos indivíduos mais aptos, com a aplicação das operações genéticas de cruzamento e mutação, que os algoritmos genéticos transformam uma população de indivíduos numa nova população, onde cada indivíduo novo resultará um novo índice de aptidão (*fitness*), podendo ele ser ou não a solução desejada.

3.4.1 Conceitos

Algoritmo Genético é uma técnica de busca aleatória direcionada, capaz de obter a solução ótima global num espaço de busca complexo multidimensional. Esse algoritmo revela-se útil na resolução de problemas combinatórios complexos, podendo os problemas serem divididos em três classes: (i) problemas de otimização e calibração de modelos; (ii) problemas envolvendo capacidade de planejamento e tomada de decisão; e (iii) problemas de seleção dos subconjuntos de dados de um sistema (SILVA, 2005).

Bennet et al. (1996) mostraram como um algoritmo genético pode ser utilizado para construir um elo de ligação entre critérios de decisão e o espaço geográfico, evoluindo-os mutuamente até atingir soluções aceitáveis para problemas ambientais complexos. Agentes inteligentes foram utilizados para auxiliar as tomadas de decisão, considerando vários critérios, e aprendendo com os sucessos e com os erros das soluções geradas. Este conhecimento pode ser usado para auxiliar na avaliação de soluções alternativas e gerar soluções melhores para problemas ambientais complexos.

Matthews et al. (1999, 2000) utilizaram AG para planejar o uso de solos. Consideraram este problema como um problema de alocação espacial. No primeiro trabalho otimizou-se o uso dos solos com base num único critério, o econômico. A evolução apresentada no segundo trabalho diz respeito a multioptimização; sendo que, além de considerar o critério econômico, considerou-se também questões como continuidade das áreas.

Bjornsson e Strange (2000) aplicam um algoritmo genético para resolver um problema ambiental que ocorre no oeste da Dinamarca. A intenção foi alagar lotes de terras para atividades agrícolas com o menor custo, e sem causar desvios significativos no teor Fe^{+2} na água, o que alteraria as condições do habitat do salmão. Os resultados apresentados se mostraram adequados, ou seja, conseguiu-se uma forma mais econômica de alocar as regiões alagáveis sem com isso prejudicar o habitat dos peixes.

Stockwell e Peters (1993) construíram um sistema automático para modelar o comportamento de uma espécie biológica. Esse sistema, chamado GARP, tem em seu núcleo um algoritmo genético que busca um conjunto ótimo de regras que relacionam uma variável dependente, como a presença de uma determinada espécie vegetal numa região, com um conjunto de variáveis independentes. Este sistema tem sido utilizado para modelar nichos ecológicos de espécies animais e vegetais. Alguns exemplos de aplicação do GARP são o monitoramento de espécies ameaçadas de extinção e a estimativa da expansão de espécies invasoras.

Openshaw e Openshaw (1997) demonstram como utilizar um algoritmo genético para descobrir relações entre variáveis, onde essas variáveis podem representar fenômenos naturais que variam no espaço. Perceber como essas variáveis estão relacionadas é um problema complexo, pois matematicamente existem muitas formas de combinar as diferentes variáveis. O algoritmo genético neste caso é utilizado para encontrar quais os coeficientes, e operações aritméticas adequados para relacionar as variáveis, ou seja, o modelo matemático que relaciona causas e efeitos. Este algoritmo genético é então chamado de criador de modelos (*model breeder*).

Fischer e Leung (1998) apresentam um algoritmo genético com capacidade para maximizar funções com alto grau de complexidade. Este algoritmo é utilizado para ajustar a topologia de uma rede neural treinando-a e aumentando sua velocidade de convergência. Esta rede é, então, utilizada para modelar a interação de dados espaciais.

3.4.2 Histórico

O pensamento acerca da evolução da vida foi revolucionado em meados do século XIX, quando Charles Darwin (1809-1882) provocou uma grande discussão à respeito teoria evolutiva. Darwin escreveu dois livros, “*On the Origin of Species by Means of Natural Selection*” (DARWIN, 1859) e “*The Descent of Man and Selection in Relation to Sex*” (DARWIN, 1871), onde defendia que a predominância e sobrevivência dos seres mais aptos resultava na evolução natural das espécies. Nascia assim o conceito de seleção natural, sendo essa a grande contribuição de Darwin à teoria da evolução (YEPES, 2000). Segundo a Enciclopédia Britânica do Brasil (1976), a página 3175 cita:

“Darwin chamou de seleção natural, ou persistência do mais apto, à conservação das variações nocivas. Uma vez que os indivíduos da mesma espécie apresentavam diferenças hereditárias e lutam pela vida, os que possuem uma vantagem qualquer, por ligeira que seja, têm maior probabilidade de viver e reproduzir-se e de perpetuar, na prole, o caráter vantajoso”.

A teoria de Darwin sobre a evolução natural foi brilhante até certo ponto, faltava ainda uma teoria que explicasse a origem e a transmissão das variações hereditárias. Darwin não conseguiu responder adequadamente às críticas e, somente com a posterior redescoberta das Leis de Mendel o problema pode ser resolvido.

As descobertas de Johann Gregor Mendel (1822-1884), monge austríaco e professor de física e história natural na Escola Superior de Brünn, na Áustria, permaneceram praticamente ignoradas durante sua vida, embora apresentadas (MENDEL, 1866) e disponíveis nas maiores bibliotecas da Europa e dos Estados Unidos. Entretanto, no ano de 1900 um grupo de cientistas, o botânico alemão Karl Franz Joseph Erich Correns (1864-

1933), o biólogo austríaco Erich Tschermak Von Seysenegg (1871-1962) e o biólogo holandês Hugo de Vries (1848-1935), “redescobrem” o trabalho de Mendel, revelando assim sua importância e estabelecendo que as leis da hereditariedade (hoje chamadas Leis de Mendel) regem a transmissão dos caracteres hereditários.

No final da década de 50, alguns pesquisadores buscaram na natureza inspiração para novas técnicas de busca de soluções. O motivo para a atenção ter se voltado para a natureza deve-se ao fato desta conseguir resolver, de forma satisfatória, problemas altamente complexos, como é o caso da sobrevivência das espécies. O primeiro modelo matemático que tentou representar a teoria de Darwin surgiu com o livro “*The Genetic Theory of Natural Selection*”, escrito pelo biólogo evolucionista Ronald Aylmer Fisher (FISHER, 1958). Foi a partir deste e de outros trabalhos que a computação natural surgiu como uma nova ferramenta computacional, sendo ela caracterizada pela proximidade com a natureza.

A computação natural pode ser vista como uma versão computacional do processo de extração de idéias da natureza para o desenvolvimento de sistemas "artificiais", ou seja, a utilização de materiais e mecanismos naturais para realizar computação. É importante salientar que a palavra "artificial", nesse contexto, significa apenas que os sistemas são desenvolvidos por seres humanos ao invés de serem resultantes de processos naturais. Na Figura 6 pode ser visualizada a seqüência de evolução a partir da computação natural.

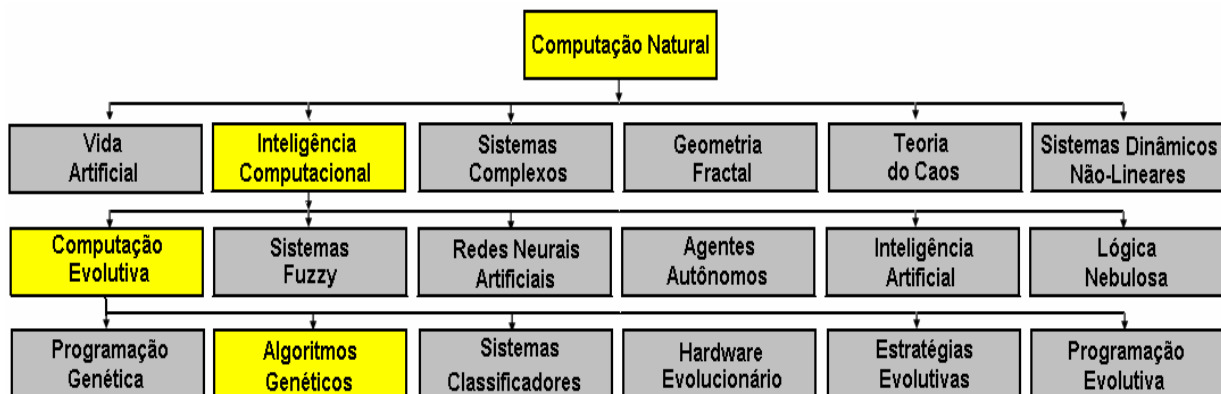


Figura 6 - Seqüência de evolução dos sistemas de computação natural.

Fonte: Adaptado de Palazzo, (1997) e Yepes, (2000).

Em relação aos AG, essa metodologia foi proposta inicialmente por John Henry Holland, no trabalho intitulado “*Adaptation in Natural and Artificial Systems*” (HOLLAND, 1975). A partir dos anos 80, os algoritmos genéticos receberam um grande impulso em diversas áreas de aplicação científica, devido principalmente à versatilidade e aos excelentes resultados apresentados. A popularização dos computadores e o aparecimento de sistemas cada vez mais rápidos e potentes, também auxiliaram o seu desenvolvimento, com isso, os AG têm sido aplicados nas mais variadas áreas. David Goldberg, aluno de Holland, obteve sucesso na aplicação industrial de AG em meados dos anos 80. Seus estudos foram publicados no seu livro “*Genetic Algorithms in Search, Optimization & Machine Learning*” (GOLDBERG, 1989). Desde então os AG vêm sendo utilizados para solucionar diferentes tipos de problemas de otimização, calibração e aprendizado de máquinas.

Soares (1997) apresenta um estudo realizado por Goldberg et al. (1992), onde estes buscaram coletar todas as referências relacionadas à AG. Foram encontradas 1200 referências sobre o assunto, sendo que o número de referências cresce cerca de 37% ao ano (GOLDBERG et al., 1992).

3.4.3 Analogia dos Mecanismos de Seleção Natural com Sistemas Artificiais

O processo de seleção dos melhores seres é evidente na natureza. Quando há escassez de recursos numa determinada população, seja comida, água, espaço ou qualquer outro recurso essencial, os indivíduos mais aptos têm mais chances de sobreviver e por consequência passam algumas de suas características para as próximas gerações.

A exploração de alguma característica ainda não desenvolvida na população faz com que novos indivíduos bons surjam. Entretanto, se a natureza tentasse descobrir tais características selecionando apenas os melhores indivíduos e assim possibilitar o cruzamento dentro de um mesmo grupo, certamente não atingiria o sucesso, visto que depois de muitas gerações os indivíduos compartilhariam do mesmo código genético. Para que isso não ocorra, a natureza insere de forma aleatória materiais genéticos diferentes através de um processo conhecido como mutação. Caso o indivíduo que recebeu o novo

material genético tenha um índice de aptidão satisfatório (indivíduo apto a sobreviver), suas chances nos posteriores processo de seleção são grandes.

Visto que este processo funciona muito bem na natureza, Holland (1975) supôs que também poderia funcionar em sistemas artificiais, e por isso começou a trabalhar no tema. Os algoritmos genéticos foram estruturados de forma que as informações referentes a um determinado sistema pudessem ser codificadas de maneira análoga aos sistemas biológicos (processo evolutivo natural). Com isso, em sistemas artificiais o problema é descrito como uma função matemática, sendo que no ambiente de sobrevivência as estruturas do sistema representam indivíduos, que depois de avaliados pela função matemática recebem valores de aptidão, onde os indivíduos mais fortes recebem valores de aptidão mais altos. Desta maneira, depois que a população de indivíduos é avaliada, os indivíduos mais fortes terão maiores probabilidades de passarem pelo método de seleção e assim participarem do cruzamento e da mutação.

Mantendo a analogia, os sistemas artificiais usam os mesmos termos pertinentes à genética natural. Cada indivíduo na genética artificial é representado pela concatenação de uma cadeia de caracteres (cromossomo), onde cada caractere é um gene e encontra-se numa dada posição (locus) e com seu valor determinado (alelo). Um sinônimo de indivíduo na genética natural é o genótipo e a sua estrutura decodificada é o fenótipo. O Quadro 6 mostra a relação entre as características dos sistemas naturais e artificiais, e a Figura 7 exemplifica os principais termos utilizados e sua analogia (SOARES, 1997).

Quadro 6 - Relação entre as características dos sistemas naturais e artificiais.

Genética Natural	Genética Artificial
gene	caractere (parte formadora da variável)
alelo	valor do caractere
cromossomo	cadeia de caracteres (variável)
locus	posição do caractere na cadeia
genótipo	estrutura, indivíduo codificado
fenótipo	ponto solução, estrutura decodificada

Fonte: Adaptado de Soares, (1997).

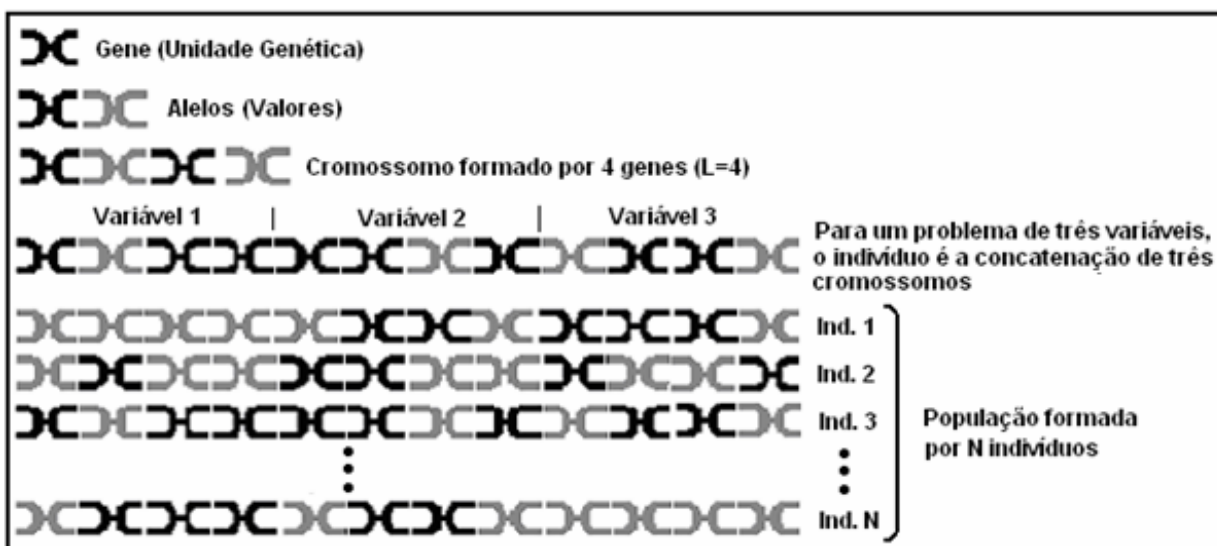


Figura 7 - Ilustração dos termos e significados genéticos mantidos nos sistemas artificiais.

Fonte: Adaptado de Soares, (1997).

Para o melhor entendimento dos conceitos descritos, o Quadro 7 apresenta um breve paralelo entre os principais termos empregados na terminologia dos sistemas naturais e artificiais.

Quadro 7 - Principais termos empregados na terminologia dos sistemas naturais e artificiais.

Terminologia dos Sistemas Naturais	Terminologia dos Sistemas Artificiais
Gene: Unidade básica do cromossomo que define, de acordo com seu valor e posição, uma característica, uma função biológica, uma herança genética (DNA).	É definido como um caractere. Quando agrupado forma uma cadeia de caracteres, representando assim o cromossomo.
Alelos: Se diz que dois ou mais genes são alelos quando: (i) Ocupam a mesma posição relativa (locus) em cromossomos homólogos; (ii) Produzem efeitos diferentes no mesmo grupo de processos do desenvolvimento; (iii) Podem mutar de um para o outro.	Possíveis valores dados aos caracteres (no caso de representação binária 0 ou 1).
Cromossomo: Corpo em forma de filamento, constituído principalmente por DNA e proteína, que se encontra em número variável no núcleo de todas as células animais e vegetais. Componente genético responsável pelo fenótipo do indivíduo.	Um vetor devidamente codificado (formado por uma cadeia de caracteres), pertencente ao conjunto de possíveis soluções de um determinado problema.

Quadro 7 - Continuação.

<u>Locus</u> : Posição do gene alocado no cromossomo.	Posição do caractere na cadeia de caracteres.
<u>Indivíduo</u> : Exemplar de uma espécie que interage com o meio ambiente.	Concatenação de uma cadeia de caracteres, representando uma possível solução de um determinado problema.
<u>População</u> : Conjunto de indivíduos da mesma espécie; grupos inteiros de organismos de um tipo; grupo amplo do qual pode-se tomar uma amostra.	Vários indivíduos representando as possíveis soluções.
<u>Genótipo</u> : Constituição genética de um indivíduo com relação a um ou mais caracteres. Arranjo dos genes e cromossomos de um organismo correspondente a determinado fenótipo.	Estruturas atuais dos indivíduos codificados.
<u>Fenótipo</u> : Conjunto das características de um indivíduo observadas ou discerníveis a partir de sua constituição genética e das influências do meio.	Expressão física das estruturas. Conjunto decodificado das possíveis soluções.
<u>Adaptabilidade</u> : Toda característica de um organismo vivo que aumenta as possibilidades de sobrevivência e de deixar descendência no meio em que habita.	Qualquer alteração na estrutura de um indivíduo que melhore sua capacidade de resolver determinado problema, permitindo-lhe maiores chances de sobrevivência e reprodução.
<u>Ajuste</u> : Medida que indica o grau de adaptabilidade de um indivíduo ao meio ambiente.	Valor de adaptabilidade ou <i>fitness</i> de um indivíduo. Valor relativo à avaliação da função objetivo (função e aptidão) em problemas de otimização.
<u>Seleção Natural</u> : Mecanismo que garante aos indivíduos mais aptos, maiores chances de reprodução.	Determinada pelo índice de aptidão (<i>fitness</i>) do indivíduo. Quanto maior sua aptidão, maiores as chances de gerar descendentes.
<u>Cruzamento</u> : Multiplicação de novos indivíduos a partir de outros de mesma espécie	Cruzamento (<i>crossover</i>) é a possível troca de um ou mais caracteres entre os indivíduos selecionados (pais), gerando com isso os filhos.
<u>Mutação</u> : Variação devida a alguma alteração da constituição hereditária com aparecimento de uma nova variedade em qualquer espécie viva.	Possível modificação aleatória de um ou mais caracteres dos indivíduos selecionados (filhos), gerando novas possíveis soluções a explorar.

Fonte: Adaptado de Yepes, (2000).

3.4.4 Estágios dos Algoritmos Genéticos

Os algoritmos genéticos seguem a seguinte seqüência de operações:

- (a) Geração aleatória de uma população inicial de indivíduos (soluções candidatas), posteriormente codificadas;
- (b) Avaliação de cada indivíduo da população, considerando a função de aptidão (função objetivo) estabelecida no problema, resultando com isso num índice de aptidão (*fitness*) relacionado a cada indivíduo;
- (c) Seleção dos indivíduos mais capazes, ou seja, os que contêm os melhores índices de aptidão (*fitness*), de acordo com o que o problema deseja;
- (d) Geração da nova população através da atuação dos operadores genéticos (cruzamento e mutação) nos indivíduos selecionados (pais selecionados);
- (e) Substituição da antiga população pela nova população gerada, podendo considerar ou não o elitismo.

A princípio, os AG utilizam um manipulador randômico para gerar a primeira população de soluções candidatas (população inicial de indivíduos). No estágio (b) os indivíduos são avaliados (o desempenho de cada indivíduo é determinado a partir do resultado da função de aptidão), para em (c), se fazer à seleção daqueles indivíduos que participarão do estágio (d). Os novos indivíduos criados no estágio (d) substituem todos ou a maioria dos indivíduos anteriores, terminando assim um ciclo e gerando uma nova população. Os algoritmos prosseguem ciclicamente a partir dessa nova população e só terminam quando algum critério de convergência é alcançado. A Figura 8 demonstra a seqüência de operações descritas acima.

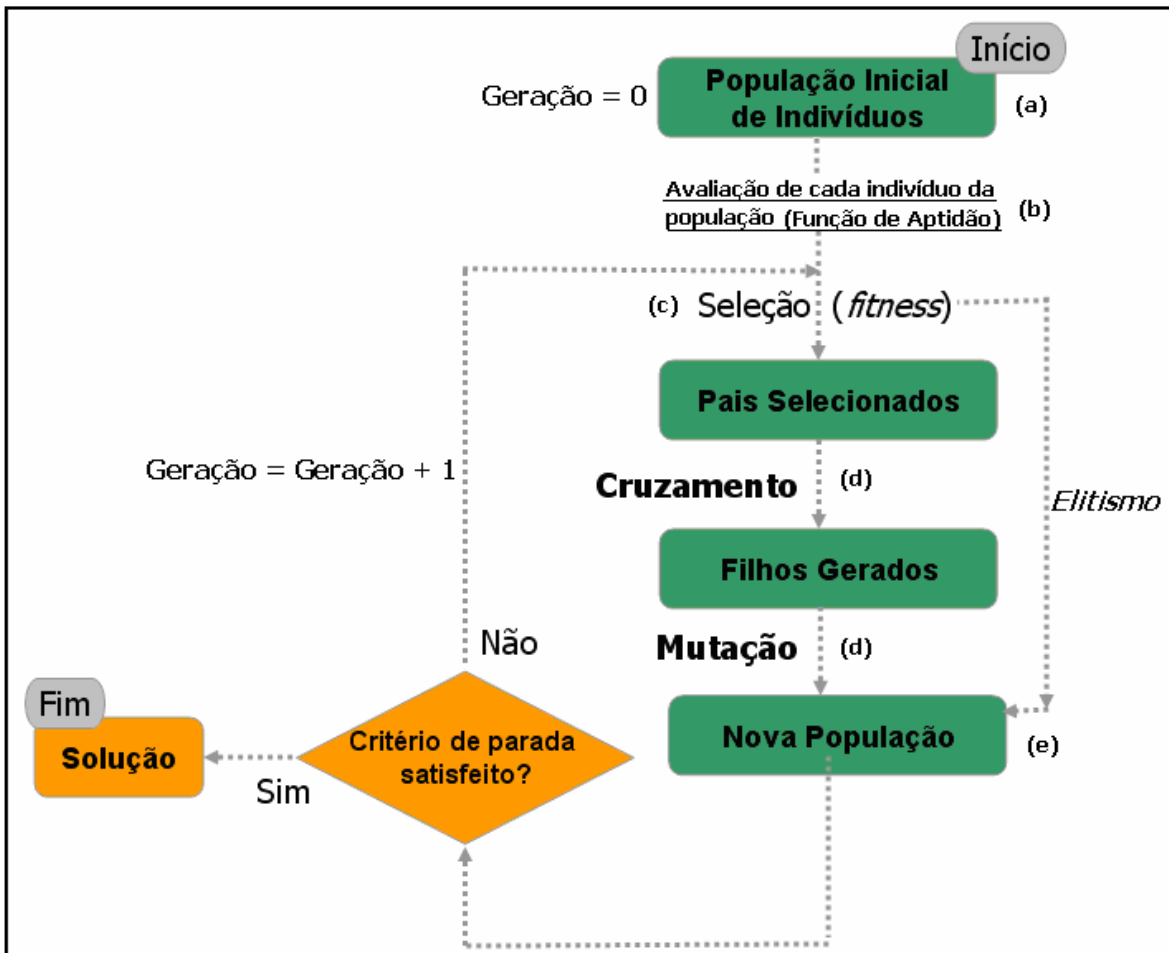


Figura 8 - Esquema gráfico da estrutura de operação de um AG.

3.4.5 Codificação dos Indivíduos

As codificações utilizadas com mais frequência são: codificação binária, codificação gray e codificação real (LINDEN, 1997). Lee et al. (1999) apresentam comparações entre as diferentes metodologias de codificação.

Codificação binária

A representação binária (cadeias de 0 e 1) é historicamente importante, uma vez que foi utilizada nos trabalhos pioneiros de Holland (1975). Além disso, ela ainda é a representação mais utilizada, por ser de fácil utilização, manipulação e simples de analisar teoricamente.

É evidente que se a linguagem trabalha diretamente com números binários, a velocidade de processamento dos AG será maior. Contudo, existem algumas dificuldades em trabalhar com a codificação binária. Se um problema tem parâmetros contínuos e o usuário desejar trabalhar com maior precisão, provavelmente acabará utilizando indivíduos com longas cadeias cromossômicas para representar as soluções, necessitando de uma grande quantidade de memória. Outro problema é a presença de *hamming cliffs*, que são grandes diferenças nas cadeias de bits que codificam dois números inteiros próximos (GOLDBERG, 1989). Esta dificuldade é evidente quando, por exemplo, a perturbação acontece nos bits mais significativos da variável, sendo que esta perturbação pode causar um grande deslocamento da variável no universo de busca, o que nem sempre é desejado. Para se evitar este último problema pode-se utilizar o código *gray*.

Codificação gray

Como na codificação binária, a codificação *gray* utiliza apenas as cadeias de 0 e 1 para representar as variáveis, onde a grande diferença está na facilidade de operação. Na utilização do código *gray*, uma pequena taxa de perturbação ajuda na convergência final, enquanto que na codificação binária essa perturbação poderia ampliar a região de exploração. Com isso, o código *gray* favorece a precisão da solução, mas pode levar a um ótimo local. Já o código binário se torna mais “livre” para explorar novas regiões e localizar o ótimo global, sendo que o refinamento da solução torna-se mais difícil.

Codificação real

A codificação real trabalha diretamente com números reais, sendo isto muito prático quando se trabalha com variáveis reais por natureza. Trabalhando com variáveis reais num ambiente de programação tipicamente real, não será necessário efetuar a decodificação das variáveis a cada avaliação da função de aptidão. Contudo, para a codificação real os métodos de troca de informações genéticas se tornam mais complexos.

3.4.6 População Inicial

Como a geração da população inicial (primeira população de indivíduos candidatos à solução desejada) deve ser a mais sensível possível, sua inicialização requer algumas ponderações que se representam por meio de diferentes tipos de inicialização, como a inicialização aleatória, a inicialização determinística e a inicialização aleatória com nicho.

- Inicialização aleatória: os indivíduos da população inicial são gerados de forma aleatória. Na maior parte das aplicações, a população inicial de indivíduos é gerada aleatoriamente.
- Inicialização determinística: os indivíduos da população são gerados segundo uma determinada heurística.
- Inicialização aleatória com nicho: os indivíduos da população são gerados de forma que possam ser divididos em espécies, isto é, indivíduos com características semelhantes.

É muito importante que a população inicial cubra a maior área possível do espaço de busca. A população inicial pode ser obtida obedecendo a condições de contorno previamente estabelecidas pelo usuário, tendo em vista o conhecimento prévio do problema. Com isso, a convergência será mais rápida quanto mais restritas forem às condições de contorno, isso porque os valores gerados aleatoriamente estarão mais próximos da solução desejada (LACERDA e CARVALHO, 1999).

3.4.7 Função de Aptidão

A função de aptidão (função de avaliação ou função objetivo) dá a cada indivíduo da população uma medida de quão bem adaptado ao ambiente ele está, ou seja, suas chances de sobreviver no ambiente e reproduzir-se, passando parte do seu material genético a gerações posteriores. A avaliação das soluções candidatas (cada indivíduo da população representa uma solução candidata) resulta num valor denominado índice de aptidão (*fitness*). Nesse processo, indivíduos com baixo índice de aptidão terão alta probabilidade

de desaparecerem da população, ou seja, serem extintos, ao passo que indivíduos com alto índice de aptidão terão grandes chances de sobreviverem (PAPPA, 2002).

O resultado mais importante no procedimento dos algoritmos genéticos é a avaliação do índice de aptidão de cada indivíduo da população, sendo uma característica intrínseca a cada indivíduo. Em relação ao sistema biológico (processo evolutivo natural), essa avaliação indica qual a habilidade que um indivíduo possui para sobreviver a predadores, pestes e a outros obstáculos para a subsequente reprodução. Já o sistema artificial (algoritmos genéticos), seria sua habilidade de produzir o melhor *fitness*. Esta resposta, na maioria das vezes, é avaliada em termos de um erro calculado pela diferença entre o valor medido e o valor estimado. Se o objetivo for encontrar o menor erro possível, o índice de aptidão será o responsável direto pela vida ou a morte dos indivíduos.

A função de aptidão é geralmente uma expressão matemática que mede o quanto uma solução está próxima ou distante da solução desejada (satisfaz o objetivo do problema). A escolha apropriada dessa função de aptidão é um passo essencial para o sucesso do AG aplicado (OLIVEIRA, 1998).

3.4.8 Seleção

Os algoritmos genéticos trabalham com um número fixo de indivíduos na população ao longo das gerações. Então, a cada geração, devem-se selecionar quais indivíduos passarão pela manipulação genética (cruzamento e mutação), quais desaparecerão e quais permanecerão (essa permanência só é possível se a ferramenta chamada elitismo for considerada). Há diversas possibilidades de implementação deste processo de seleção, sendo que os principais são: Roleta, Torneio, Amostragem Estocástica, Classificação, *Deterministic Sampling* (DS), *Stochastic Remainder Sampling* (SRS) e *Stochastic Universal Sampling* (SUS). Esses e outros métodos de seleção podem ser vistos em Blickle e Thiele (1995) e Man et al. (1996).

A fim de ilustrar o processo de seleção, o método da roleta será descrito, sendo ele o mais simples e também o mais utilizado. Para este método, os indivíduos de uma geração são

selecionados para a próxima geração utilizando uma roleta (semelhante à roleta utilizada em jogos de azar, onde o resultado é obtido de forma aleatória), onde cada indivíduo da população é representado nessa roleta conforme seu índice de aptidão. A probabilidade de seleção pode estar relacionada à máxima ou a mínima aptidão, dependendo da função de aptidão estabelecida.

Se o objetivo da função for maximizar a resposta, dá-se então uma porção maior da roleta aos indivíduos com alto índice de aptidão (aptidão relativa), cabendo aos indivíduos menos aptos uma porção menor. Após a distribuição dos indivíduos na roleta (cada indivíduo corresponde a um setor circular da roleta), um número gerado aleatoriamente (entre 0 e 2π) servirá para escolher o setor da roleta correspondente a cada indivíduo. A roleta será girada quantas vezes forem necessárias para obter o número requerido de indivíduos que serão manipulados geneticamente (cruzamento e mutação), gerando dessa forma uma nova população de indivíduos.

Como exemplo, a Tabela 4 apresenta uma população com cinco indivíduos codificados e seus respectivos índices de aptidão, aptidão relativa e a porcentagem correspondente a cada um deles (probabilidade de seleção), sendo que o objetivo da função é maximizar a resposta. Na Figura 9 é mostrado o esquema de seleção por roleta (SILVA, 2005).

Tabela 4 - População de indivíduos codificados e seus respectivos índices de aptidão, aptidão relativa e porcentagem.

Indivíduos	Codificação Binária	Índice de Aptidão	Aptidão Relativa	Porcentagem
I₁	1010	22	0,2716	27%
I₂	1011	25	0,3086	31%
I₃	0011	17	0,2098	21%
I₄	1001	7	0,0864	9%
I₅	1000	10	0,1236	12%
Soma		81	1	100%

Fonte: Silva, (2005).

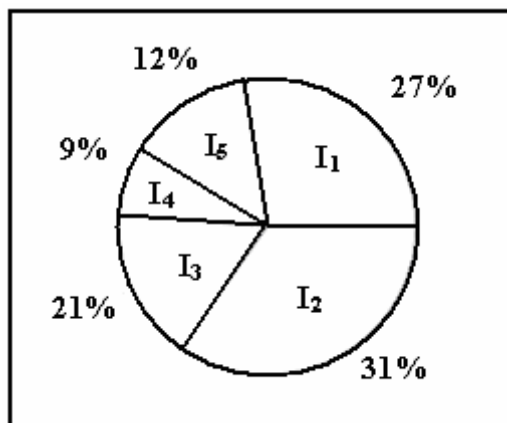


Figura 9 - Esquema da seleção por roleta.

Fonte: Silva, (2005).

3.4.9 Manipulação Genética

A etapa de manipulação genética consiste na aplicação dos operadores genéticos (OG) de cruzamento e mutação nos indivíduos com maior índice de aptidão (*fitness*), quando selecionados por um dos métodos de seleção. O objetivo dos OG é transformar a população de indivíduos através de sucessivas gerações, buscando melhorar o *fitness* desses indivíduos. Os operadores genéticos são necessários para que a população se diversifique e mantenha as características de adaptação adquiridas pelas gerações anteriores. Os OG exploram pontos inteiramente novos dentro do espaço de busca, buscando sempre por pontos em regiões consideradas promissoras. Goldberg (1989) formalizou as principais características dos operadores clássicos de cruzamento (*crossover*) e mutação. Um aspecto preponderante para a eficiência dos AG é a escolha adequada dos operadores de cruzamento e mutação.

Cruzamento

Após a seleção dos melhores indivíduos, as informações contidas em dois ou mais indivíduos escolhidos aleatoriamente (pais) são cruzadas, gerando um ou mais novos indivíduos (filhos). O cruzamento é uma operação genética que constitui uma etapa importante no mecanismo de recombinação das soluções, onde novos pontos do espaço de

busca são alcançados. Tal fato é devido à troca de informações genéticas entre os pais selecionados, originando novos indivíduos, os quais herdam as características genéticas dos pais. Esse processo tende a não acrescentar novas informações à população, por explorar apenas a região próxima aos indivíduos pais (GOLDBERG, 1989; SILVA, 2005).

No processo de cruzamento há uma escolha aleatória ou não da posição onde ocorrerá a ruptura seguida pela troca de material genético entre os pais. O número de rupturas pode variar, sendo que quanto maior for o número de rupturas menor será a semelhança entre os pais e os filhos. De acordo com uma dada probabilidade de cruzamento (P_c), esse processo pode ocorrer ou não. Como esse operador genético é o maior responsável pela criação de novos indivíduos, a probabilidade de cruzamento deve ser alta, geralmente entre 50 e 100% (GOLDBERG, 1989; WALL, 2000). Isto é similar ao que ocorre na natureza, onde a maioria dos casais possui filhos.

Nos AG, a manipulação genética de cruzamento é caracterizada pela alta flexibilidade de implementação, que pode ser realizado de diferentes maneiras (SILVA, 2005), tais como:

1. Cruzamentos convencionais

(a) Um ponto de corte; (b) N_1 pontos de corte; (c) Uniforme (ou aleatória); (d) Simples.

2. Cruzamentos aritméticos

(a) Média aritmética; (b) Média geométrica; (c) *Michalewicz*; (d) *Blend*; (e) *Unimodal normal distribution*; (f) *Simulated binary*; (g) *Simplex*.

3. Cruzamentos heurísticos (ou direcionais)

A Figura 10 mostra o cruzamento entre os pais selecionados, considerando uma codificação binária e com um único ponto de corte, como proposto por Holland (1975).

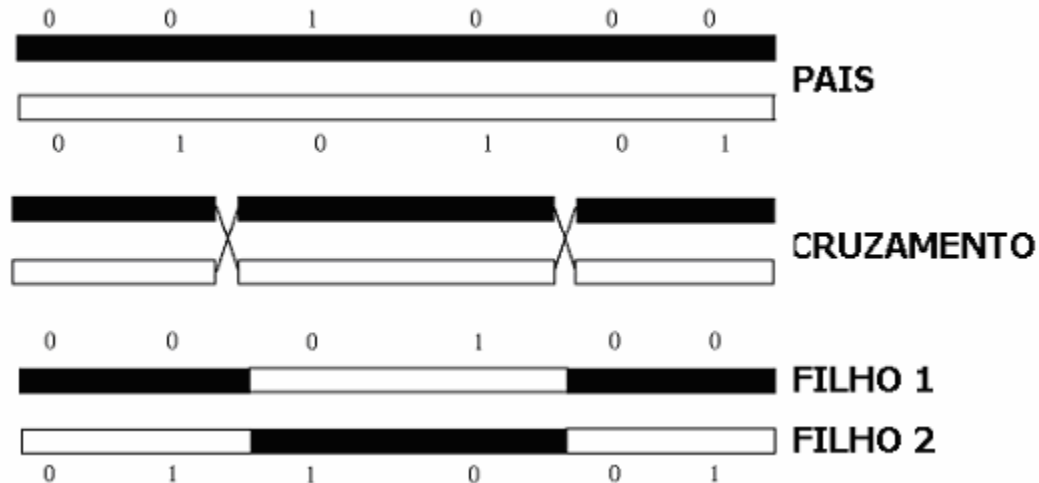


Figura 10 - Cruzamento entre os pais selecionados, considerando um único ponto de corte.

Fonte: Adaptado de Filho e Poppi, (1999).

Posteriormente ao cruzamento ocorre a mutação, que tem um papel diferente, mas não menos importante que o cruzamento, onde há uma inserção de material genético novo nos filhos.

Mutação

A mutação atua na população de indivíduos inserindo material genético novo em alguns indivíduos, onde essa mudança genética permite ao algoritmo uma maior abrangência na busca pela solução desejada. A mutação também pode ser entendida como um diversificador ou como um intensificador de busca. A mutação diversifica quando introduz uma informação inteiramente nova ao indivíduo e, conseqüentemente à população. Entretanto, quando aplica apenas um ruído à solução contida no indivíduo, a mutação é um mecanismo intensificador de busca na vizinhança dessa solução (TANOMARU, 1995).

De acordo com uma dada probabilidade de mutação (P_m), esse operador genético pode vir a ocorrer ou não, da mesma forma que o cruzamento. Para que a busca pelo indivíduo

ótimo não seja puramente aleatória, essa probabilidade deve estar em torno de 0 a 5% (GOLDBERG, 1989; WALL, 2000), indicando dessa forma a probabilidade que um gene tem de sofrer mutação. Isto é análogo ao comportamento da natureza, onde raramente se vêem mutações ou anormalidades nos indivíduos.

A seguir são apresentados alguns tipos de operadores de mutação encontrados na literatura, onde uma divisão categórica dos mesmos é descrita por Silva (2005).

1. Binária
2. Uniforme (ou aleatória)
3. Não-uniforme (*Michalewicz*)
4. Gaussiana
5. Modal discreta
6. Modal contínua
7. *Mühlenbein*
8. *Creep*
9. *Int_random*
10. *Simple_random*
11. *Simple_invert*

Tem-se na Figura 11 a operação genética de mutação que ocorre em dois filhos. Logo de início o AG seleciona aleatoriamente, ou não, uma posição em cada filho. Posteriormente o gene correspondente à posição selecionada é mudado. Para o exemplo dado (codificação binária), foram invertidos os valores dos bits cinco e dois, criando-se um novo indivíduo chamado FILHO 1_MUT e FILHO 2_MUT, respectivamente.

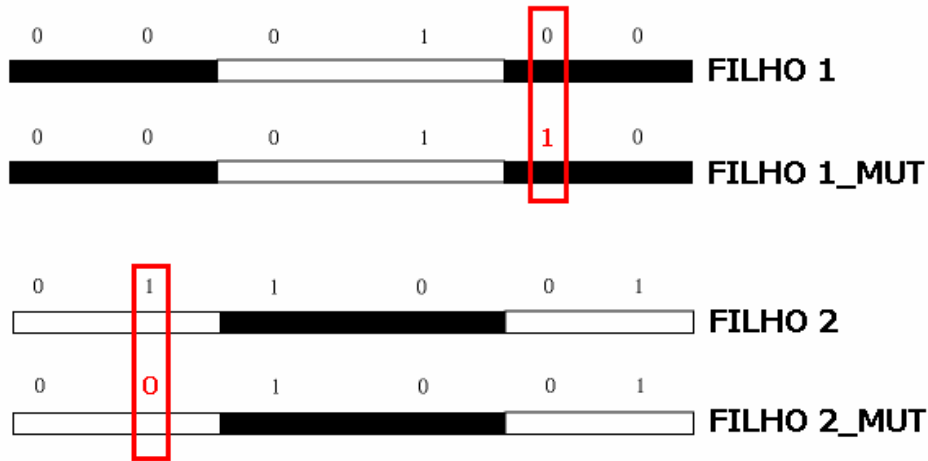


Figura 11 - Operação genética de mutação em dois filhos.

Fonte: Adaptado de Filho e Poppi, (1999).

Após a ação dos operadores genéticos de cruzamento e mutação, novos indivíduos serão inseridos na população inicial. Esta inserção também pode ser feita de muitas maneiras. Pode-se citar como exemplo, a substituição aleatória e a substituição dos pais originais, dentre outras. Assim, uma vez que a população original é alterada, tem-se a geração de uma nova população de indivíduos, sendo que o processo deverá repetir os passos anteriores até que o critério de parada seja satisfeito.

3.4.10 Parâmetros de controle do AG

Segundo Srinivas e Patnaik (1994), para um bom desempenho dos algoritmos genéticos faz-se necessário o compromisso entre três parâmetros de controle: tamanho da população inicial, probabilidade de cruzamento e probabilidade de mutação. Visto que o desempenho do AG é fortemente influenciado por esses parâmetros de controle, deve-se estabelecê-los conforme as necessidades do problema e dos recursos disponíveis (CANTY-PAZ & GOLDBERG, 1999). Muito pesquisadores têm proposto valores para esses parâmetros visando garantir uma boa performance dos AG, porém, esses valores ainda fazem parte de várias heurísticas (JASON e FRENZEL, 1993)

Catarina e Bach (2003) apresentam um estudo acerca dos efeitos da variação dos parâmetros de controle sobre a qualidade da solução e sobre o tempo de convergência em

algoritmos genéticos que se utilizam de codificações binária e real. Para tanto, desenvolveram-se três AG: o primeiro, chamado AG Clássico, utiliza codificação binária e os outros dois, chamados AGM1 e AGM2, utilizam codificação real. Os parâmetros avaliados no AG Clássico foram o tamanho da população, o número de indivíduos que compõe a elite selecionada e a taxa de mutação. Para os AGM1 e AGM2, foram avaliados os seguintes parâmetros: (i) tamanho da população; (ii) número de indivíduos na nuvem aleatória gerada ao redor dos indivíduos; (iii) desvio-padrão utilizado na criação dessa nuvem; (iv) número de indivíduos na elite selecionada; e (v) taxa de mutação. Observou-se que o AG Clássico foi influenciado pelos parâmetros tamanho da população inicial, pelo número de elementos na elite selecionada e pela taxa de mutação. O AGM1 foi influenciado apenas pelo tamanho da população inicial. O AGM2 foi influenciado pelos parâmetros tamanho da população inicial, número de elementos na elite selecionada e a taxa de mutação.

Tamanho da população (Spop)

O número de indivíduos que comporá a população (tamanho da população) ainda é motivo de estudos, sendo escolhido em função da dificuldade do problema a ser resolvido. Normalmente o tamanho da população é escolhido entre 50-500 indivíduos, mais isso depende muito da experiência do usuário e do seu conhecimento prévio sobre o problema a ser resolvido (SOARES, 1997). Um estudo sobre como identificar o número ideal de indivíduos foi realizado por Haupt (2000).

Para um tamanho de população muito grande, maior é a probabilidade de convergência, tendo em vista o aumento da probabilidade da solução desejada estar entre os elementos da população. Uma grande população também consegue prevenir convergências prematuras para soluções locais, ao invés de globais. Em contrapartida, ao se trabalhar com grandes populações o tempo computacional também aumenta, podendo se tornar inviável. Para o caso de população inicial ser muito pequena, haverá o problema da perda de diversidade (URSEM, 2002), tornando muito pequeno o espaço de busca a ser avaliado. Com isso, a

solução obtida poderia estar dentro do ótimo local e não do ótimo global, e a convergência seria prematura.

Taxa de cruzamento (P_c)

Quanto maior for a taxa de cruzamento, mais rapidamente novas estruturas serão introduzidas na população. Entretanto, para taxas muito altas, estruturas com boas aptidões poderão ser retiradas mais rapidamente, em relação à capacidade da seleção criar melhores estruturas. Para baixas taxas de cruzamento, o algoritmo pode se tornar lento ou até mesmo estagnar (SOARES, 1997).

Taxa de mutação (P_m)

Para baixas taxas de mutação, previne-se que a busca fique estagnada em certas regiões do espaço de busca. Além disso, possibilita que qualquer ponto do espaço de busca seja atingido. Quando a taxa de mutação é muito alta, a busca se torna essencialmente aleatória (SOARES, 1997).

Critério de parada

Os critérios de parada mais utilizados são: (i) rodar o AG até atingir a convergência das respostas; (ii) rodar o AG até atingir um determinado número de gerações; e (iii) rodar o AG até atingir um tempo limite de processamento. Em relação ao número de gerações e ao tempo limite de processamento, há um comprometimento com o tamanho da população inicial. Já a convergência, só ocorre quando não se observa a melhoria da população depois de várias gerações consecutivas, isto é, quando a média do índice de aptidão do melhor indivíduo da população não melhora, ou quando o índice de aptidão dos indivíduos da população se tornam muito parecidas. Com isso, a população se adaptou ao meio, revelando dessa forma a solução desejada (LACERDA et al., 1999).

Como os AG são regidos por uma população de indivíduos, se a população inicial tiver um elemento que seja a resposta exata do problema, os AG ainda assim não finalizarão o processo de busca da solução ótima global. A finalização ou convergência só ocorrerá quando um dos critérios de parada for satisfeito (SRINIVAS, 1994).

3.4.11 Ferramentas para Melhoria da Convergência dos Algoritmos Genéticos

As ferramentas para melhoria da convergência dos AG têm dois objetivos principais. O primeiro é evitar a convergência prematura do método e o segundo é acelerar a busca pela solução ótima global. Esses objetivos possuem uma relação de cooperação que determina a eficiência dos algoritmos genéticos.

A convergência prematura é prejudicial devido a possibilidade de se ficar preso a um mínimo local. Buscando evitar esse problema, foram desenvolvidas ferramentas que, à medida que a diversidade genética diminui e os indivíduos tornam-se muito parecidos, agem causando perturbações na população ou no método de seleção. Surgiram então as técnicas de escalonamento, variação dinâmica de probabilidades, formação de nichos, entre outras.

Para que se possa acelerar a busca pelo ótimo global, que é a solução de interesse, usam-se ferramentas como a redução do espaço de busca e o elitismo, por exemplo. Mesmo utilizando as ferramentas apresentadas, a busca por metodologias que aumentem a eficiência dos AG é contínua.

É sabido que os algoritmos genéticos podem a qualquer momento, devido às suas características probabilísticas, localizar o melhor indivíduo ou simplesmente um indivíduo muito bom. O problema é que este indivíduo pode ser perdido ou destruído pelos operadores genéticos durante o processo evolutivo. Com isso, para evitar a perda do melhor ou dos melhores indivíduos (soluções candidatas) é comum o uso da ferramenta chamada elitismo (YEPES, 2000). Existem dois tipos de elitismo: o elitismo simples (GOLDBERG, 1989) e o elitismo global (VASCONCELOS et al., 1997). Dependendo do número de

indivíduos que se deseja preservar numa população, o elitismo simples guarda sempre os melhores indivíduos que surgiram, ou seja, o elitismo simples garante que a melhor solução ou as melhores soluções encontradas nunca sejam perdidas. Depois de uma geração, se não surgiu nenhum indivíduo melhor, o que se faz é inseri-lo novamente a população. No elitismo global verifica-se o índice de aptidão (*fitness*) dos filhos gerados após a ação dos operadores genéticos. No momento de fazer a substituição leva-se em conta o valor do *fitness* de cada filho, de forma que serão incluídos na população somente aqueles filhos que melhoraram a aptidão média do conjunto.

4. METODOLOGIA

Nesse capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas para a calibração do modelo de emissão adaptado por Lopes (2005). Inicialmente, as unidades da ETE-UFES são apresentadas e em seguida tem-se no item (4.2): (i) o método de medição da concentração de H₂S na fase líquida; (ii) os pontos de coleta das amostras de esgoto; e (iii) o resultado das medições. No item (4.3) é apresentado o modelo de emissão a ser calibrado, onde são discutidas as equações e as considerações envolvidas nesse modelo, bem como os parâmetros de projeto, operacionais, meteorológicos, físico-químicos e biológicos, utilizados como *input* ao modelo. Para finalizar, o item (4.4) apresenta o método de calibração utilizado, ou seja, o algoritmo genético e suas considerações são apresentados.

4.1 DESCRIÇÃO DA ESTAÇÃO COMPACTA DE TRATAMENTO DE ESGOTO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO (ETE-UFES)

A Estação Experimental de Tratamento de Esgotos da Universidade Federal do Espírito Santo (ETE-UFES) apresenta aspectos construtivos diferentes daqueles empregados em ETE convencionais. Essa típica estação de tratamento foi desenvolvida a partir de tecnologias apropriadas para a obtenção de efluentes seguros do ponto de vista dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos, sendo legalmente e ambientalmente possível lançá-los em corpos d'água ou aproveitá-los para fins produtivos.

As pesquisas desenvolvidas na ETE-UFES buscaram a otimização dos processos que a compõem, explorando ao máximo as características ambientais favoráveis ao Brasil, principalmente em relação ao clima. Com isso, o desenvolvimento dos processos anaeróbios compactos resultou em: (i) redução de volumes e áreas; (ii) redução da quantidade de etapas de tratamento (menos unidades operacionais); e (iii) grande simplicidade operacional do conjunto (BASSANI, 2005). Visto que a temperatura do esgoto em alguns países permanece freqüentemente abaixo de 15°C (temperatura ambiente

a 10°C em média), os processos anaeróbios compactos não são recomendados devido à sensibilidade das bactérias anaeróbias as baixas temperaturas (GONÇALVES, 2002)

A ETE-UFES encontra-se localizada no Campus Universitário de Goiabeiras, em Vitória-ES, e possui a capacidade de atender uma população de 800 habitantes numa vazão de projeto de 1,6 L/s. Essa estação de tratamento recebe o esgoto doméstico proveniente do bairro Jardim da Penha, onde se localiza uma estação elevatória da Companhia Espírito-Santense de Saneamento (CESAN). O recalque desse esgoto até a ETE-UFES é feito por uma bomba submersível localizada nessa elevatória (SÁ, 2004).

Para o tratamento do esgoto, a ETE-UFES apresenta uma estação elevatória (EE), uma caixa de areia (CA), um reator anaeróbio com manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), uma caixa de distribuição de vazão (CDV), três biofiltros aerados submersos secundários (BF1, BF2, BF3), um biofiltro aerado submerso terciário (BF4), um leito de secagem com duas células e um sistema de desinfecção com lâmpadas ultravioletas (reator UV), como esquematizado na Figura 12.

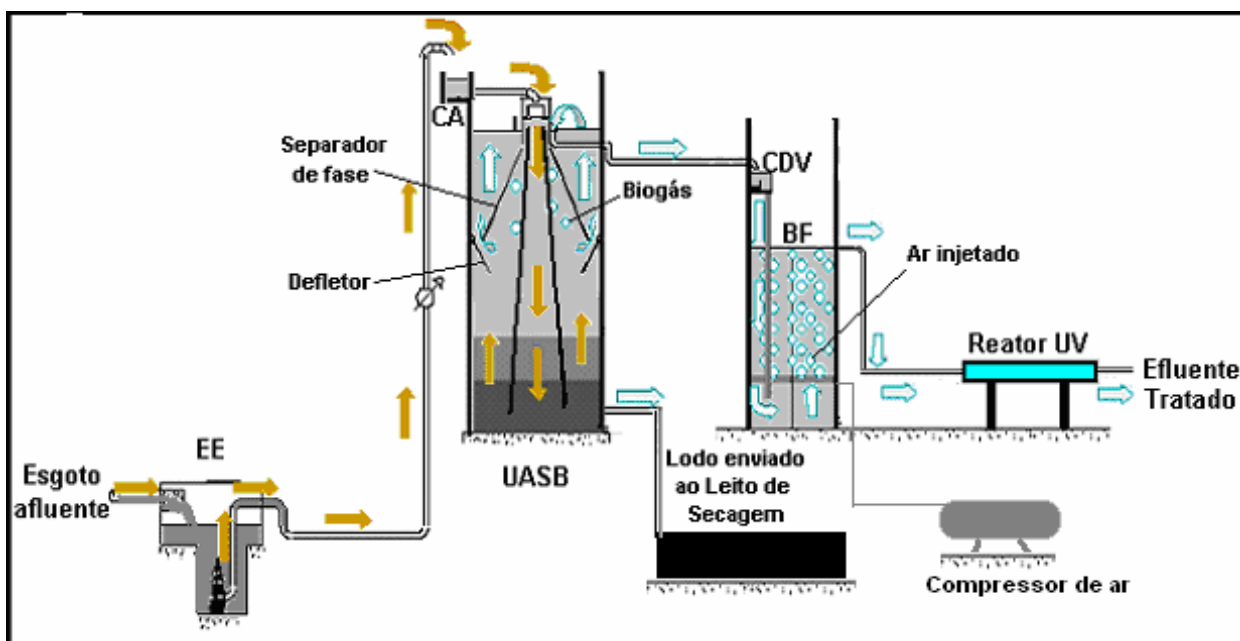


Figura 12 - Desenho esquemático da ETE-UFES.

Fonte: Adaptado de Lopes, (2005).

À medida que o esgoto chega à estação elevatória da ETE-UFES, ele é gradeado e bombeado (por meio de uma segunda bomba submersa) até a caixa de areia situada a montante do reator UASB. O esgoto que passou pela caixa de areia chega ao reator UASB, sendo encaminhada até o fundo dessa unidade, onde o esgoto flui ascendentemente até sua saída na parte superior do UASB. Logo após esse processo de tratamento, o esgoto é encaminhado pela caixa de distribuição de vazão até o fundo dos biofiltros aerados submersos (são três biofiltros secundários trifásicos funcionando em paralelo e um biofiltro terciário bifásico em série com um dos biofiltros secundários). Nessa unidade de tratamento o esgoto flui ascendentemente (juntamente com o ar comprimido injetado no fundo dos biofiltros) por um meio granular suporte até ser encaminhado ao reator de desinfecção por radiação ultravioleta, finalizando dessa forma o tratamento do esgoto que chega a ETE-UFES. Aproximadamente a cada dois meses o lodo que vai se acumulando no reator UASB é enviado para o leito de secagem, que após sua desidratação é utilizado em pesquisas agronômicas.

A Figura 13 mostra uma foto frontal das unidades CA, UASB e BF. A unidade CDV não pode ser visualizada por estar localizada no interior do BF.



Figura 13 - Foto da ETE-UFES.

4.1.1 Estação Elevatória

A estação elevatória (EE) é a unidade de tratamento que recebe o esgoto afluyente à ETE-UFES. Esse esgoto bruto é proveniente de um bairro próximo a UFES e apresenta as seguintes características médias: (i) 171mg/L de SST; (ii) 408mgO₂/L de DQO; e (iii) 180mgO₂/L de DQO_{filtrada} (SILVA et al., 2006).

Na EE, que é um reservatório coberto e com volume de aproximadamente 11 m³, o esgoto bruto que verte em queda livre escoar através de uma grade que retira os sólidos suspensos, protegendo com isso tubulações, válvulas, bombas e outros equipamentos (FIGURA 14). Depois desse tratamento preliminar, uma bomba submersa bombeia o esgoto para a caixa de areia (CA), que é a unidade subsequente. A EE também recebe o lodo da lavagem dos biofiltros aerados submersos (SÁ, 2004).



Figura 14 - Estação elevatória da ETE-UFES: (a) Vista superior; (b) Foto do esgoto afluyente escoando por uma grade que retém os sólidos grosseiros.

Fonte: Sá, (2004).

Na estação elevatória a remoção dos gases odorantes acontece devido ao mecanismo de volatilização, onde o esgoto que verte em queda livre causa o desprendimento de gotículas impregnadas com gases odorantes, causando conseqüentemente a emissão desses gases para a atmosfera. Segundo Corsi e Quigley (1996) e Rahmé et al. (1997), a remoção e conseqüente emissão de gases odorantes nessa unidade de tratamento (transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa) é devido aos seguintes fenômenos físicos: (i)

transferência de massa devido ao jato de esgoto em queda livre; (ii) transferência de massa devido às gotículas que se desprendem do jato de esgoto; (iii) transferência de massa devido aos respingos geradas pelo impacto do jato de esgoto com a superfície líquida; (iv) transferência de massa devido à superfície líquida altamente agitada; e (v) transferência de massa devido as bolhas de ar geradas pelo entranhamento de ar na superfície líquida.

4.1.2 Caixa de areia

A unidade caixa de areia (CA) tem como função principal remover areia (desarenador), sólidos grosseiros e outros detritos minerais inertes oriundos do esgoto bombeado da estação elevatória, evitando com isso o entupimentos das tubulações e a sedimentação desses material no reator UASB. Como pode ser visto na Figura 15, a CA contém quatro vertedores triangulares (responsáveis pela remoção) e um registro de fundo (responsável pela limpeza da unidade).



Figura 15 - Caixa de areia da ETE-UFES: (a) Vista superior com os vertedores em destaque; (b) Vista lateral.
Fonte: Sá, (2004).

Essa unidade de tratamento, que está localizada a montante do reator UASB (FIGURA 15 (b)), tem a volatilização como o único mecanismo responsável pela remoção e conseqüente emissão dos gases odorantes. Essa volatilização acontece devido ao fluxo de esgoto pelos vertedores e devido a passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera.

4.1.3 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo

Devido ao baixo custo e alta eficiência, o reator UASB é o tipo de tratamento biológico mais utilizado. Os processos biológicos de digestão anaeróbia (realizados por bactérias) ocorrem na ausência de oxigênio molecular, tendo como objetivo a estabilização da matéria orgânica contida no lodo, transformando-a em compostos inertes não prejudiciais ao meio ambiente. A eficiência de qualquer processo anaeróbio, especialmente os de alta taxa, está fundamentalmente relacionada com a manutenção (dentro do reator) de uma biomassa adaptada, resistente a choques e com elevada atividade microbiológica. Para a preservação e monitoramento dessa biomassa, técnicas desenvolvidas avaliam a atividade microbiana em reatores UASB, principalmente a atividade das bactérias metanogênicas, consideradas as bactérias mais sensíveis e limitantes do processo anaeróbio (SILVA et al., 2006).

O reator UASB da ETE compacta da UFES é a unidade responsável por tratar anaerobicamente (tratamento primário) o efluente da caixa de areia. Com isso, o esgoto afluente ao reator UASB escoar através de vertedores circulares (FIGURA 16), sendo que, devido à ação da gravidade, esse esgoto é encaminhado por tubos de aço até o fundo do reator (zona do leito de lodo). A partir desse ponto, o esgoto fluirá ascendentemente (passando por diferentes zonas de tratamento) até a superfície do UASB, onde irá verter por vertedores quadrados antes de seguir para unidade a jusante (caixa de distribuição de vazão), unidade essa que é responsável por distribuir aos biofiltros anaeróbios submersos o efluente do reator UASB. Em períodos de aproximadamente 2 (dois) meses, o lodo em excesso no reator UASB é descartado para o leito de secagem, sendo que, após sua desidratação, o mesmo é retirado desse leito e estocado no pátio, sendo em seguida utilizado em pesquisas agronômicas.

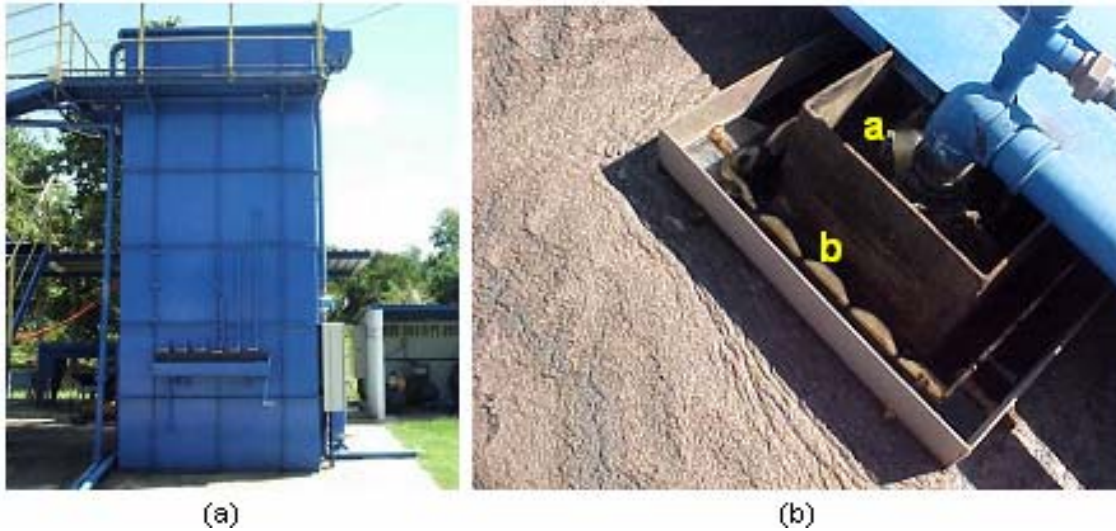


Figura 16 – Fotos do reator UASB: (a) Vista lateral; (b) Vista dos vertedores [a] circulares e [b] quadrados.
Fonte: Sá, (2004).

Para que o tratamento anaeróbio no reator UASB seja eficiente, o esgoto deve escoar ascendentemente através de quatro zonas distintas (FIGURA 17), sendo: (i) leito de lodo, com 0,25 m de altura, é a zona mais adensada ($ST=5$); (ii) manta de lodo, com 1,25 m de altura, é a zona onde se encontra a camada de lodo mais estabilizado ($SV=56\%$), porém com reduzidas concentrações de sólidos totais ($ST=1\%$), (GONÇALVES, 2001, *apud* SILVA et al., 2006); (iii) defletores, é a zona responsável pela boa estabilidade da manta de lodo e o bom adensamento do leito de lodo; e (iv) separadores trifásico, é a zona responsável por separar fisicamente a fase líquida, os sólidos suspensos e os gases gerados durante o tratamento anaeróbio, como os gases odorantes e o biogás.

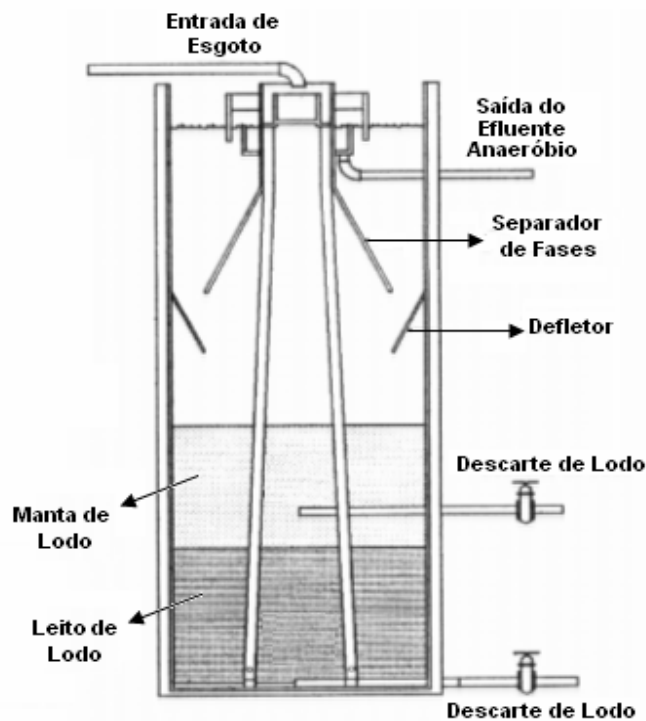


Figura 17- Desenho esquemático do reator UASB da ETE-UFES.

Fonte: Adaptado de Lopes, (2005).

Em pesquisa recente, Veronez (2001) monitorou o biogás gerado no reator UASB da ETE-UFES e encontrou concentrações de metano variando entre 61% a 79%. Considerando uma concentração de 70% de metano, tem-se um volume equivalente a 3735,14 litros de metano capturado por dia. Segundo Silva et al. (2006), como o processo de tratamento no reator UASB está relacionado a um tempo de detenção hidráulica de 8 (oito) horas, após o tratamento anaeróbico do esgoto o efluente do reator apresenta os seguintes valores médios: (i) 60mg/L de SST; (ii) 171mgO₂/L de DQO; e (iii) 79mgO₂/L de DQO_{filtrada}.

O reator UASB da ETE-UFES, que opera em regime permanente sob uma vazão afluenta média de 1,0 L/s (medida por um medidor magnético), foi construído em aço carbono (2,5 x 2,5 x 5,5 m) e pintado com tinta betuminosa que o protege contra corrosão. Como esse reator se encontra aberto à atmosfera, os gases odorantes são removidos da fase líquida devido à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera (volatilização). O outro fenômeno físico atuante nessa unidade e também relacionado ao mecanismo de volatilização é a remoção dos gases odorantes devido ao fluxo de esgoto por vertedores

circular e quadrado. Visto isso, a volatilização é o único mecanismo de remoção atuante no reator UASB, resultando dessa forma na emissão dos gases odorantes removidos da massa de esgoto que está sendo tratado anaerobicamente.

4.1.4 Caixa de Distribuição de Vazão

A caixa de distribuição de vazão (CDV) tem a função de direcionar aos biofiltros aerados submersos o esgoto efluente do reator UASB. Ao chegar a CDV (FIGURA 18), o esgoto verte através de 4 (quatro) vertedores de 20 cm de comprimento cada, sendo em seguida direcionado (através de tubos) aos biofiltros BF1, BF2 e BF3.



Figura 18 - Fotos da CDV: (a) Com o fluxo de esgoto pelos vertedores; (b) Sem fluxo de esgoto.

A remoção dos gases odorantes contidos no esgoto que flui pela caixa de distribuição de vazão está relacionada exclusivamente ao mecanismo de volatilização. Como essa unidade de tratamento se encontra na ETE compacta da UFES aberta à atmosfera, a remoção e conseqüente emissão de gases odorantes é devido ao fluxo de ar (vento) que passa pela superfície do esgoto exposta à atmosfera (interface líquido-ar). Além desse fenômeno, a volatilização também acontece devido ao fluxo de esgoto pelos 4 (quatro) vertedores em destaque na Figura 18.

4.1.5 Biofiltro Aerado Submerso

O biofiltro aerado submerso (BF) da ETE compacta da UFES (Figura 18) possui seção quadrada de 1,5 m, sendo ele dividido em quatro biofiltros: BF1, BF2, BF3 e BF4 (ou terciário). Os biofiltros BF1, BF2 e BF3 recebem o esgoto efluente da CDV, sendo eles denominados secundários, já o biofiltro BF4 recebe o esgoto efluente do BF3, sendo ele chamado de biofiltro terciário (FIGURA 19). Com isso, o esgoto efluente a essa unidade passou pelos biofiltros BF1, BF2 e BF4.

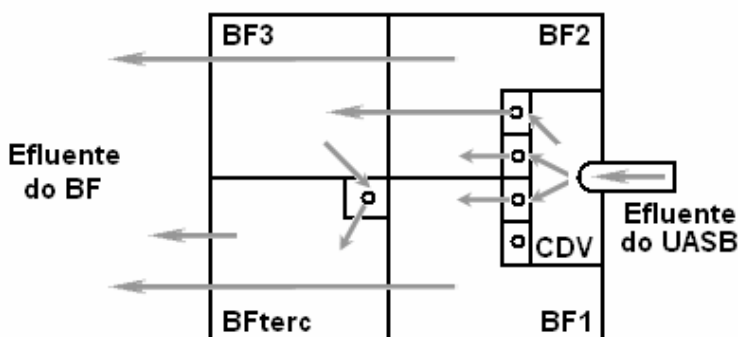


Figura 19 - Desenho esquemático da distribuição do esgoto nos biofiltros secundários e terciário.

Fonte: Adaptado de Lopes, (2005).

Segundo Veronez (2001), os quatro biofiltros são diferentes na altura, na granulometria e no tipo de material filtrante, como pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5 - Descrição do leito dos biofiltros aerados submersos da ETE-UFES.

BIOFILTROS	LEITO
BF1	80 cm de brita 0; 80 cm de brita 2; 40 cm de brita 4 e 80 cm de pedregulho
BF2	140 cm de brita 0; 30 cm de brita 2; 30 cm de brita 4 e 80 cm de pedregulho
BF3	80 cm de areia média; 60 cm de brita 0; 30 cm de brita 2 e 30 cm de brita 4
BF4	70 cm de areia média; 30 cm de areião; 10 cm de brita 0; 10 cm de brita 2 e 10 cm de brita 4

Fonte: Veronez, (2001).

É injetado no fundo desses biofiltros um fluxo de ar ascendente, assegurado por meio de um compressor do tipo Schulz MSV 40 Max/350, operando a uma vazão média (Q_G) de

aproximadamente 0,833 L/s. O ar é injetado em cada biofiltro através de uma ramificação na tubulação principal de ar (SÁ, 2004).

Tratado como um reator de mistura completa, ao analisar quimicamente o esgoto efluente ao BF da ETE-UFES, foi verificado que essa unidade de tratamento apresenta uma eficiência média de remoção de matéria orgânica superior a 90% (GONÇALVEZ, 2001). Como microorganismos e sólidos suspensos vão constantemente se fixando ao meio suporte, a lavagem periódica (nesse caso, de 2 em 2 dias) dos biofiltros é necessário para remover o biofilme que está em excesso, sendo o lodo descartado na unidade estação elevatória.

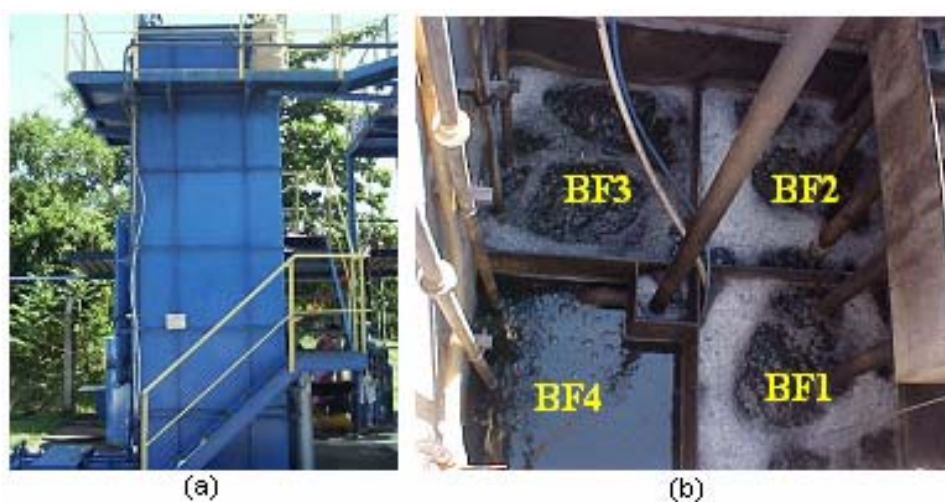


Figura 20 - Biofiltros aerados submersos da ETE-UFES: (a) Vista geral; (b) Vista superior.

Fonte: Sá, (2004).

Na ETE compacta da UFES, os gases odorantes contidos no esgoto afluente à unidade BF (esgoto efluente à unidade CDV) são removidos devido aos mecanismos de volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química. Considerando o fenômeno físico da volatilização, a remoção e conseqüente emissão de gases odorantes nessa unidade de tratamento é devido ao fluxo de ar (vento) que passa pela superfície do esgoto exposta à atmosfera, visto que o BF da ETE-UFES se encontra aberto à atmosfera. Além desse fenômeno físico, o mecanismo de *stripping* remove os gases odorantes presentes na massa de esgoto devido a injeção de ar comprimido no fundo dos biofiltros, onde as bolhas de ar difundidas se juntam aos gases odorantes e os encaminham até a interface líquido-ar da

unidade BF, sendo em seguida emitido à atmosfera. De acordo com o mecanismo de biodegradação atuante na unidade BF, os microorganismos fixados no meio suporte dos biofiltros degradam (e conseqüentemente removem) os gases odorantes dissolvidos no esgoto que flui pelo biofilme fixado nesse meio suporte. Devido ao mecanismo de remoção intitulado oxidação química, os gases odorantes contidos no esgoto que flui ascendentemente pela unidade BF são oxidados devido à ação de bactérias oxidantes.

4.1.6 Reator UV

O reator UV instalado na ETE-UFES possui um sistema de desinfecção por lâmpadas emersas de ultravioletas, sendo construído em forma de mesa e com três canais em paralelo (FIGURA 21). A câmara de alimentação dos canais pode receber o efluente dos processos de tratamento secundário ou terciário, repartindo a vazão entre os 3 canais de forma equânime.

Com 2,70 m de comprimento total, 0,98 m de largura e 0,30 m de altura, esse reator contém 26 lâmpadas UV de baixa pressão (com potência de 30 W cada), posicionadas transversalmente ao sentido de fluxo do esgoto e com espaçamento de 10 cm entre uma e outra lâmpada (com relação ao eixo longitudinal das mesmas). Após a passagem do esgoto efluente do BF pelo reator UV, cerca de 95% da matéria orgânica e 99,999% dos coliformes fecais presentes no esgoto sanitário que chega a ETE-UFES são inativados. Com isso, a câmara de recepção do efluente final do reator UV encaminha esse efluente desinfetado para o emissário de esgoto tratado da ETE-UFES (GONÇALVES et al., 2003).



Figura 21 - Reator UV com lâmpadas emersas da ETE-UFES.

4.1.7 Leito de Secagem

Composto por duas células e com um volume total de 10 m³ (FIGURA 22), o leito de secagem é a unidade responsável pela desidratação, estabilização e adensamento do lodo descartado pelo reator UASB. Aproximadamente a cada dois meses, o lodo em excesso na unidade de tratamento biológico (lodo do reator UASB mais o lodo aeróbio descartado no UASB durante a lavagem dos biofiltros aerados submersos) é eliminado pelo reator UASB pôr descarga hidráulica, sendo posteriormente encaminhado para o leito de secagem. Para finalizar o tratamento desse lodo de descarte, o mesmo pode ser misturado com cal virgem. Com isso, o lodo calado é então estocado num pátio, podendo em seguida ser utilizado em atividades agronômicas.



Figura 22 – Leito de secagem da ETE-UFES.

Fonte: Sá, (2004).

4.2 MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO H₂S NA FASE LÍQUIDA

A fim de medir a concentração de H₂S presente nas amostras de esgoto coletadas em cinco pontos da ETE-UFES (FIGURA 23), Sá (2004) utilizou os métodos iodométricos *4500-F* (para determinação preliminar da quantidade de sulfeto total (S²⁻)) e *4500-H* (determinando posteriormente a concentração de sulfeto de hidrogênio (H₂S) não ionizado), sendo esses métodos recomendados por APHA (1995).

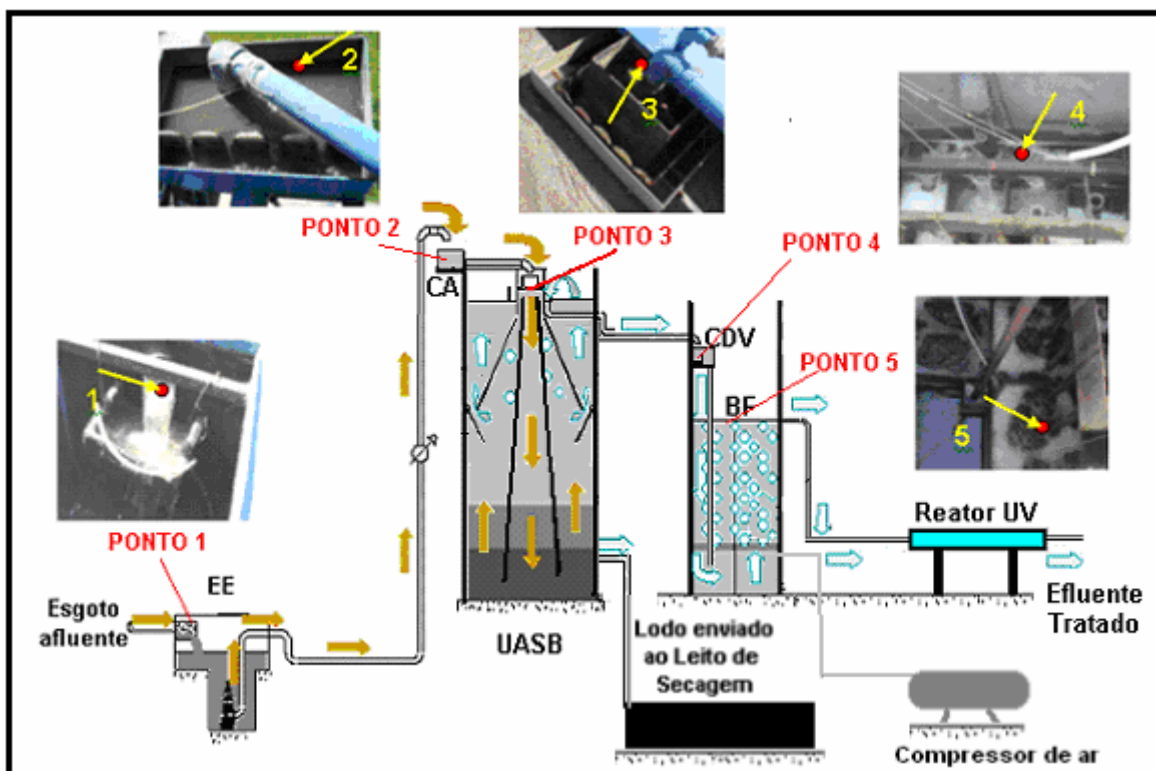


Figura 23 - Identificação dos pontos de amostragem no fluxograma da ETE-UFES.

Antes que se iniciasse a coleta das amostras de esgoto e posterior medição da concentração de H₂S, Sá (2004) buscou verificar se as unidades de tratamento da ETE-UFES (EE, CA, UASB, CDV, BF) estavam funcionando em regime permanente e de forma eficiente. Como foi constatado que as unidades funcionavam como o esperado, as campanhas de monitoramento da concentração de H₂S foram efetuadas em 5 (cinco) pontos previamente estabelecidos. Além disso, durante a realização das campanhas de monitoramento, o funcionamento das unidades de tratamento também foi acompanhado, onde alguns poucos erros causados por agentes externos (chuva, redução da vazão de esgoto, erros no

procedimento de análise química) foram estatisticamente descartados. Sendo assim, Sá (2004) reportou que durante toda a fase experimental as unidades da ETE-UFES estavam abertas à atmosfera (exceto a estação elevatória) e funcionando bem.

4.2.1 Pontos de Coleta das Amostras

A Figura 23 identifica os 5 (cinco) pontos da ETE-UFES onde as amostras de esgoto foram coletadas e analisadas por Sá (2004). Tem-se assim a seguinte seqüência de coleta das amostras: (1) ponto de coleta na EE (antes do fluxo passar pelo gradeamento); (2) ponto de coleta na CA (no interior da caixa e antes dos vertedores triangulares); (3) ponto de coleta no reator UASB (no interior do vertedor circular localizado no topo dessa unidade, onde chega o efluente da CA); (4) ponto de coleta na CDV (no interior da caixa e antes dos vertedores); (5) ponto de coleta no BF (na saída do BF1). A fundamentação teórica das técnicas de amostragem pode ser encontrada em Sá (2004).

4.2.2 Campanhas de Monitoramento das Concentrações de H₂S na Fase Líquida

Com o objetivo de calibrar o modelo de emissão adaptado por Lopes (2005), foi utilizado neste trabalho o resultado das campanhas de monitoramento da concentração de H₂S, realizadas por Sá (2004) nas unidades de tratamento da ETE-UFES (TABELA 6). Essa tabela também revela um sumário estatístico da concentração de H₂S, incluindo a média, o desvio-padrão, o intervalo de confiança de 95%² (IC estimado para a concentração média) e a incerteza associada ao método de análise química.

² O intervalo de confiança de 95% é definido como o intervalo que possui a probabilidade de 95% de conter a verdadeira média populacional (TRIOLO, 1999).

Tabela 6 – Concentração de H₂S (mg L⁻¹) observada nas unidades de tratamento da ETE-UFES.

Campanha	Data	Hora	Chuva *		Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES (mg L ⁻¹)				
			DAC	DC	EE (entrada)	CA (entrada)	UASB (entrada)	CDV (entrada)	BF (saída)
01	11/07/03	13:00h	N	N	7,98 ± 1,47	4,74 ± 1,21	4,85 ± 1,47	4,66 ± 0,45	0,55 ± 0,58
02	14/07/03	13:10h	I	M	9,50 ± 4,11	7,78 ± 3,13	7,23 ± 3,02	5,93 ± 0,46	0,52 ± 0,42
03	15/07/03	13:20h	M	M	9,47 ± 1,90	8,04 ± 2,01	6,23 ± 1,84	6,98 ± 0,55 [¶]	0,39 ± 0,17
04	17/07/03	13:30h	M	N	9,43 ± 1,55	15,52 ± 1,66 [¶]	11,97 ± 1,51 [¶]	4,08 ± 0,51	0,37 ± 0,46
05	18/07/03	14:10h	N	F	10,18 ± 0,57	10,76 ± 0,56	9,78 ± 0,55	4,67 ± 0,24	0,54 ± 0,13
06	18/07/03	22:05h	N	F	7,56 ± 1,04	5,96 ± 0,55	7,33 ± 0,44	7,45 ± 0,30	1,02 ± 0,18
07	19/07/03	06:00h	F	N	7,48 ± 0,56	6,05 ± 0,59	5,18 ± 0,56	6,32 ± 0,27	0,69 ± 0,16
08	19/07/03	14:10h	F	N	10,54 ± 0,49	7,43 ± 0,39	6,90 ± 0,42	5,47 ± 0,29	0,56 ± 0,15
09	21/08/03	14:10h	N	N	11,53 ± 0,26	10,83 ± 0,27	9,70 ± 0,26	5,48 ± 0,24	0,56 ± 0,20
10	21/08/03	22:00h	N	N	9,66 ± 0,28	9,75 ± 0,28	7,71 ± 0,23	8,97 ± 0,22	0,82 ± 0,13
11	22/08/03	06:00h	N	N	6,16 ± 0,35	-	5,54 ± 0,25	6,34 ± 0,18	0,37 ± 0,13
12	22/08/03	14:20h	N	N	11,67 ± 0,22 [¶]	4,11 ± 0,19	4,38 ± 0,19	5,10 ± 0,19	0,11 ± 0,11
13	27/08/03	22:00h	F	M	7,08 ± 0,47	7,28 ± 0,42	7,11 ± 0,44	10,87 ± 0,50 [¶]	0,36 ± 0,14
14	28/08/03	06:00h	M	M	7,53 ± 0,39	8,54 ± 0,34	8,30 ± 0,34	6,84 ± 0,25	0,48 ± 0,12
15	28/08/03	14:05h	M	M	12,88 ± 0,24	9,77 ± 0,21	9,35 ± 0,21	10,15 ± 0,44 [¶]	0,40 ± 0,12
16	28/08/03	22:00h	M	M	8,22 ± 0,57	7,46 ± 0,39	6,78 ± 0,37	8,76 ± 0,43	0,39 ± 0,12
Média ± Incerteza					9,18 ± 0,33	8,27 ± 0,30	7,40 ± 0,27	6,75 ± 0,09	0,51 ± 0,06
Desvio-Padrão ± Incerteza					1,88 ± 1,00	2,83 ± 0,84	2,04 ± 0,79	2,02 ± 0,13	0,21 ± 0,14
Média ± E⁺					9,18 ± 1,00	8,27 ± 1,56	7,40 ± 1,09	6,75 ± 1,07	0,51 ± 0,11

* Ocorrência e característica de chuva: DAC = dia anterior à campanha, DC = dia da campanha, N = ausência de chuva, I = chuva intensa, M = chuva moderada, F = chuva fraca.

** Os valores de concentração de H₂S observados são apresentados com suas respectivas incertezas associadas ao método de análise química.

[¶] Dado não confiável.

- Dado não disponível.

⁺ E = erro da estimativa do intervalo de confiança de 95% para a média.

Fonte: Sá, (2004).

Segundo Sá (2004), os dados considerados não confiáveis são aqueles em que a solução reagente de iodo foi adicionada à amostra em quantidade insuficiente para exceder à concentração de sulfeto total esperada. Esse fato ocorreu nas análises das amostras coletadas na unidade CDV (3^a, 13^a e 15^a campanhas) e na análise da amostra coletada na unidade EE (12^a campanha). Na 4^a campanha, a vazão de esgoto que alimenta a ETE foi reduzida, causando uma sensível diminuição no volume de esgoto contido no reservatório da EE. Esse problema ocasionou o bombeamento de lodo (não de esgoto) da EE para as subseqüentes unidades de tratamento da estação, justificando assim a elevada concentração de H₂S observada nas unidades CA e UASB.

Como a ETE-UFES é composta por 5 (cinco) unidades de tratamento (EE, CA, UASB, CDV, BF), e considerando um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 (oito) horas para o reator UASB, Sá (2004) realizou as 10 últimas campanhas de monitoramento (TABELA 6) da seguinte forma: (i) amostragem do esgoto na entrada da EE; (ii) em seqüência, amostragem do esgoto na entrada da CA (que corresponde a saída da EE); (iii) em seqüência, amostragem do esgoto na entrada do UASB (que corresponde a saída da CA); (iv) 8 (oito) horas depois de coletada a amostra na entrada do UASB, amostragem do esgoto na entrada da CDV (que corresponde a saída do UASB); e (v) posteriormente à coleta da amostra de esgoto na saída do UASB (que correspondente a entrada da CDV), tem-se a amostragem do esgoto na saída do BF. Como pode ser visto na Figura 23, a amostragem do esgoto na entrada do BF (que correspondente a saída da CDV) foi impossível devido ao fluxograma da ETE-UFES.

4.3 MODELAGEM DA EMISSÃO DE H₂S EM ETE COMPACTA

O modelo matemático de emissão a ser apresentado foi inicialmente avaliado por Sá (2004) e posteriormente adaptado por Lopes (2005), onde acrescentou ao modelo proposto por Gostelow et al. (2001^C) os mecanismos de remoção de H₂S por biodegradação e por oxidação química. Após o acréscimo desses mecanismos, o modelo em questão (chamado por Sá (2004) e Lopes (2005) de modelo GPC) passou a simular a remoção de H₂S por volatilização (R_v), *stripping* (R_s), biodegradação (R_{BIO}) e oxidação química (R_{OX}), sendo os dois primeiros responsáveis pela emissão de H₂S à atmosfera. O modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) não contempla os mecanismos de remoção de gases odorantes por adsorção e absorção, sendo isso devido às características de tratamento implementadas

nas ETE avaliadas pelos pesquisadores acima relatados, características essas que não estão relacionadas aos fenômenos físico-químicos de adsorção e absorção.

O modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) é capaz de estimar a concentração de H₂S no efluente de cada unidade de tratamento da ETE-UFES, sendo que, à medida que o modelo estima a concentração em cada unidade, ele também estima as taxas de remoção e emissão de H₂S, e a contribuição de cada mecanismo de remoção atuante nas unidades da ETE-UFES. Para as estimativas descritas acima, o modelo de emissão adota que a ETE compacta da UFES funciona em regime permanente e de forma eficiente.

Têm-se como *input* ao modelo de emissão adaptado por Lopes (2005): (i) parâmetros de projeto e operacionais da ETE avaliada; (ii) parâmetros meteorológicos do local onde a ETE está instalada; e (iii) parâmetros físico-químicos e biológicos. Dentre os parâmetros operacionais a serem utilizados como *input* ao modelo, a média entre as concentrações de H₂S em cada unidade da ETE é um deles. Sá (2004) realizou 16 (dezesesseis) campanhas de monitoramento, entretanto, só utilizou para o cálculo da média as medições confiáveis e que levam em consideração o tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 (oito) horas, estando esse TDH relacionado com o tempo em que a massa de esgoto afluente demora a fluir inteiramente pelo reator UASB. Em relação a ETE compacta, o reator UASB é a única unidade de tratamento onde o TDH foi considerado durante as campanhas de monitoramento. Também usados como *input* ao modelo de emissão, os parâmetros de projeto e operacionais da ETE avaliada, os parâmetros meteorológicos do local onde a ETE está instalada, os parâmetros físico-químicos e os parâmetros biológicos, serão apresentados no Capítulo 4, Tabela 7 do item (4.3.2).

O modelo de emissão em estudo foi inicialmente implementado por Sá (2004) no sistema operacional Windows, a partir do código computacional FORTRAN 90, sendo em seguida adaptado por Lopes (2005), onde acrescentou os mecanismos de biodegradação e oxidação química. Entretanto, como a calibração do modelo foi realizada via algoritmo genético *LibGA version 2.4.7* (WALL, 2000), foi necessário implementar o modelo de emissão também no sistema operacional Linux.

4.3.1 Descrição do Modelo de Emissão a ser Calibrado

De acordo com o que Sá (2004) e Lopes (2005) apresentam, a modelagem da emissão atmosférica de H₂S em ETE do tipo compacta, baseado no modelo de emissão descrito por Gostelow et al. (2001^C), está fundamentada na aplicação do balanço de massa proposto por Corsi e Olson (1998), a partir do qual Lopes (2005) incluiu o termo de oxidação química (R_{OX}), sendo então descrita pela seguinte equação:

$$V \frac{dC_{ee}}{dt} = QC_{ma} - QC_{ee} + R_v + R_s + R_{BIO} + R_{OX} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde:

C_{ma} - concentração de H₂S medida no esgoto afluente a ETE-UFES (mg L⁻¹);

C_{ee} - concentração de H₂S estimada no esgoto efluente a ETE-UFES (mg L⁻¹);

V - volume de esgoto em função de cada unidade de tratamento (m³);

Q - vazão volumétrica do esgoto que entra na unidade de tratamento (m³ s⁻¹);

R_v, R_s, R_{BIO}, R_{OX} - termos que representam a taxa de remoção de H₂S por volatilização (R_v), *stripping* (R_s), biodegradação (R_{BIO}) e oxidação química (R_{OX}), sendo os dois primeiros responsáveis pela emissão de H₂S para a atmosfera (μg s⁻¹).

Considerando a aplicação do modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) nas unidades de uma ETE compacta, as taxas remoção de H₂S por volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química são expressas por diferentes equações empíricas, sendo elas apresentadas nos itens 4.3.1.1, 4.3.1.2, 4.3.1.3 e 4.3.1.4.

4.3.1.1 Taxa de Remoção de H₂S pela Volatilização (R_v)

Um sistema de coleta de esgoto sanitário típico pode incluir unidades seladas ou abertas à atmosfera, tais como estação elevatória, drenos ou canais, caixas de junção e outros. Nessas unidades, o mecanismo de volatilização remove os compostos odorantes dissolvidos na massa de esgoto, resultando em emissões para a atmosfera, sendo predominantemente influenciadas pela área superficial do esgoto exposto à atmosfera, pela velocidade de escoamento e/ou pela profundidade do canal ou vertedor.

A volatilização é definida como a transferência de massa do composto através da interface líquido-gás de superfícies quiescentes, vertedores e estruturas de queda d'água. Com isso, a taxa de remoção pela volatilização (R_v) é tipicamente modelada pela seguinte equação (CORSI e OLSON, 1998):

$$R_v = -K_M A \left(C_{ee} - \frac{C_g}{H_c} \right) \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde:

K_M - coeficiente de transferência global de massa do H_2S ($m s^{-1}$);

C_{ee} - concentração de H_2S estimada nas unidades onde ocorre à remoção de H_2S por volatilização ($mg L^{-1}$);

C_g - concentração de H_2S medida na fase gasosa ($mg L^{-1}$);

A - área interfacial (m^2) entre esgoto e a atmosfera, onde ocorre à transferência de massa;

H_c - constante da Lei de Henry (adimensional).

Segundo Lopes (2005), a constante da Lei de Henry é dada por:

$$H_c = \frac{H}{RT} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde:

H - constante da Lei de Henry para o contaminante ($Pa m^3 mol^{-1}$);

R - constante universal dos gases ($Pa m^3 mol^{-1} K^{-1}$);

T - temperatura do esgoto (K).

Na interface líquido-gás do esgoto existem dois filmes, um filme gasoso e um filme líquido. De acordo com a teoria dos dois filmes³ (LEWIS e WHITMAN, 1924 *apud* RAHMÉ et al., 1997), o coeficiente global de transferência de massa pode ser representado por:

$$\frac{1}{K_M} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_c k_G} \quad (\text{Equação 4.4})$$

³ O gás é absorvido e transportado por difusão molecular e mistura (convecção) pelo filme gasoso e posteriormente pelo filme líquido. Os filmes são admitidos como estagnados e com espessura fixa (VON SPERLING, 1996).

Onde:

k_L e k_G - coeficientes de transferência de massa do H₂S nas fases líquida (esgoto) e gasosa (ar), respectivamente (m s⁻¹).

Em relação à Equação 4.4, o primeiro e o segundo termo do lado direito da igualdade são chamados de resistência à transferência de massa das fases líquida e gasosa, respectivamente, sendo esta soma chamada de resistência à transferência global de massa ($1/K_M$)

Volatilização em unidades com superfícies quiescentes

Em unidades com superfície quiescente as emissões de H₂S são fortemente influenciadas pela velocidade do vento, que afeta os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa através da geração de turbulência, formação de ondas e criação de correntes de arraste. Mackay e Yeun (1983) realizaram experimentos com túnel de vento, resultando em expressões empíricas que estimam os coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa de unidades com superfícies quiescentes, como pode ser visto nas Equações 4.5 e 4.6. Essas equações são utilizadas pelo modelo de emissão adaptado por Lopes (2005).

$$k_L = 0,0035U^*(S_{CL})^{-0,5} \quad \text{(Equação 4.5)}$$

$$k_G = 0,04U^*(S_{CG})^{-0,67} \quad \text{(Equação 4.6)}$$

Onde:

U^* - velocidade de fricção (m s⁻¹);

S_{CL} e S_{CG} - Número de Schmidt (adimensional) para o H₂S nas fases líquida (esgoto) e gasosa (ar), respectivamente. O Número de Schmidt é caracterizado pela propriedade de difusão do soluto.

Sendo que:

$$U^* = \frac{K_v U r}{[\text{LOG}(Z_r/Z_0)]} \quad \text{(Equação 4.7)}$$

Onde:

K_V - constante de Von Karman;

U_r - velocidade do vento na altura da medição (m s^{-1});

Z_r - altura da medição (m);

Z_0 - comprimento de rugosidade superficial (m).

Sendo que:

$$S_{CL} = \frac{\mu_L}{(\rho_L D_L)} \quad (\text{Equação 4.8})$$

$$S_{CG} = \frac{\mu_G}{(\rho_G D_G)} \quad (\text{Equação 4.9})$$

Onde:

μ_L e μ_G - viscosidade ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) do esgoto e do ar, respectivamente;

ρ_L e ρ_G - massa específica (g cm^{-3}) do esgoto e do ar, respectivamente;

D_L e D_G - coeficientes de difusão molecular do H_2S nas fases líquida (esgoto) e gasosa (ar) ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Experimentos conduzem à confirmação de que a velocidade de fricção (U^*), o número de Schmidt (S_{CL} e S_{CG}) e a temperatura (TC) são os principais parâmetros que afetam a volatilização em unidades com superfícies quiescentes (MACKAY e YEUN, 1983). Logo, a taxa de remoção de H_2S devido à volatilização em superfícies quiescentes, considerando as superfícies abertas à atmosfera⁴ ($C_g = 0$), pode ser estimada por:

$$Rv = -Cee K_M A \quad (\text{Equação 4.10})$$

Volatilização em vertedores ou estruturas de queda d'água

Devido ao grande número de mecanismos de transferência de massa entre as fases líquida e gasosa, a volatilização em vertedores ou estruturas de queda d'água é bastante complicada de se modelar (GOSTELOW et al., 2001^C). Segundo Corsi e Quigley (1996) e Rahmé et al. (1997), cinco formas de transferência de massa de H_2S podem ocorrer entre as fases líquida

⁴ Nesse caso, o vapor formado acima da fase líquida dilui-se na atmosfera (diluição infinita – CORSI e CARD, 1991; CORSI e QUIGLEY, 1996) e a concentração do contaminante na fase gasosa (C_g) pode ser desconsiderada.

e gasosa (FIGURA 24): (i) transferência de massa devido ao jato de esgoto em queda livre; (ii) transferência de massa devido às gotículas que se desprendem do jato de esgoto; (iii) transferência de massa devido aos respingos geradas pelo impacto do jato de esgoto com a superfície líquida; (iv) transferência de massa devido à superfície líquida altamente agitada; e (v) transferência de massa devido as bolhas de ar geradas pelo entranhamento de ar na superfície líquida.

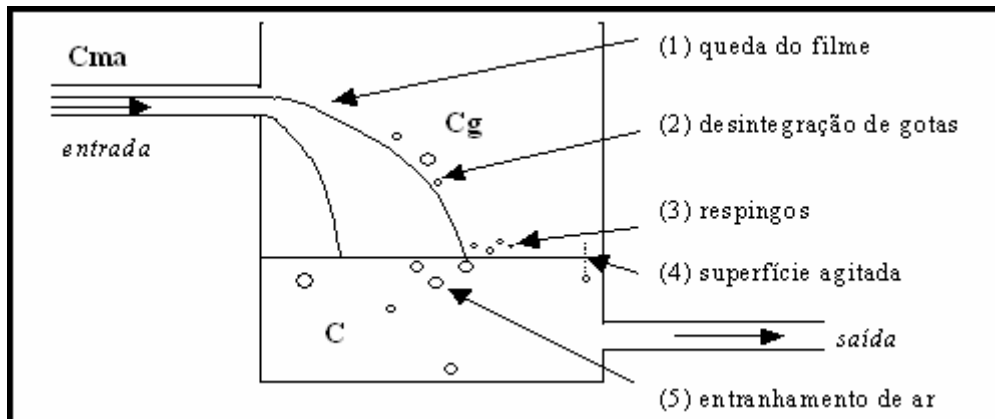


Figura 24 - Mecanismos de transferência de massa atuantes em vertedores e estruturas de queda d'água.

Fonte: Rahmé, (1997).

Para vertedores e estruturas de queda d'água, os modelos de emissão tendem a utilizar a razão entre déficit (r) (NAKASONE, 1987; PINCINCE, 1991; LABOCHA et al., 1996; RAHMÉ et al., 1997), definida como:

$$r = \frac{C_{ma} - C_g/H_c}{C_{me} - C_g/H_c} \quad (\text{Equação 4.11})$$

Onde:

C_{ma} - concentração de H_2S medida no esgoto afluyente a vertedores ou estruturas de queda d'água ($mg L^{-1}$);

C_{me} - concentração de H_2S estimada no esgoto efluyente a vertedores ou estruturas de queda d'água ($mg L^{-1}$);

C_g - concentração do composto na fase gasosa ($mg L^{-1}$);

H_c - constante da Lei de Henry para o contaminante ($Pa m^3 mol^{-1}$).

Considerando que a unidade de tratamento encontra-se aberta à atmosfera (a concentração de gases odorantes na fase gasosa é nula ($C_g = 0$)⁵), a Equação 4.11 fica da seguinte forma:

$$r = \frac{C_{ma}}{C_{ee}} \quad (\text{Equação 4.12})$$

Tal que:

$$C_{ma} = r C_{ee} \quad (\text{Equação 4.13})$$

Conhecendo-se a razão entre déficit (r), a taxa de emissão em vertedores ou quedas d'água pode ser determinada pelo produto da vazão de esgoto por vertedores ou quedas d'água (Q_v) e a diferença entre as concentrações de H_2S medidas no aflente (C_{ma}) e no efluente (C_{ee}):

$$R_v = -Q_v(C_{ma} - C_{ee}) \quad (\text{Equação 4.14})$$

Para vertedores ou estruturas de queda d'água, substituído a Equação 4.13 na Equação 4.14, a taxa de remoção de H_2S devido à volatilização pode ser estimada pela seguinte equação:

$$R_v = -C_{ee} r Q_v \left(1 - \frac{1}{r}\right) \quad (\text{Equação 4.15})$$

Onde:

Q_v - vazão de esgoto que flui por vertedores ou estruturas de queda d'água ($m^3 s^{-1}$);

C_{ee} - concentração de H_2S estimada nas unidades onde ocorre à remoção de H_2S devido ao fluxo de esgoto através vertedores ou estruturas de queda d'água ($mg L^{-1}$);

r - razão de déficit de H_2S .

⁵ O vapor formado acima da fase líquida dilui-se na atmosfera (diluição infinita – CORSI e CARD, 1991; CORSI e QUIGLEY, 1996) e a concentração do contaminante na fase gasosa (C_g) pode ser desconsiderada.

A razão de déficit de H₂S (r) pode ser relacionada com a razão de déficit de oxigênio (r_{O_2}), como proposto por Rahmé et al. (1997).

$$r = (r_{O_2})^\Psi \quad \text{(Equação 4.16)}$$

Onde:

r - razão de déficit de H₂S;

r_{O_2} - razão de déficit de oxigênio;

Ψ - fator de proporcionalidade para $K_{M,i}/K_{M,O_2}$;

$K_{M,i}/K_{M,O_2}$ - razão entre os coeficientes de transferência global de massa para um contaminante i (no caso o H₂S) e para o oxigênio (O₂), respectivamente (m s⁻¹).

Munz e Roberts (1989) propuseram uma expressão para relacionar os coeficientes de transferência global de massa para o contaminante i e o oxigênio (O₂), sendo representada através da seguinte expressão:

$$\Psi = \frac{K_{M,i}}{K_{M,O_2}} = \left(\frac{D_{L,i}}{D_{L,O_2}} \right)^n \left[1 + \frac{1}{H_c k_G/k_L} \right]^{-1} \quad \text{(Equação 4.17)}$$

Onde:

$D_{L,i}$ e D_{L,O_2} - coeficientes de difusão molecular na fase líquida, para um contaminante i (no caso o H₂S) e para o oxigênio (O₂), respectivamente (cm² s⁻¹);

n - expoente de correção do oxigênio para H₂S. Varia entre 1,0 (teoria dos dois filmes (LEWIS e WHITMAN, 1924)) e 0,5 (teorias da penetração (HIGBIE, 1935, *apud* MUNZ e ROBERTS, 1989) e da renovação superficial (DANCKWERTS, 1951, *apud* MUNZ e ROBERTS, 1989)). Experimentos realizados por Corsi et al., (1992) e Dewulf et al., (1998) indicam $n=0,6$;

H_c - constante da Lei de Henry (adimensional);

k_G/k_L - razão entre os coeficientes de transferência de massa do H₂S para as fases líquida (esgoto) e gasosa (ar), respectivamente, (m s⁻¹). A razão k_G/k_L é dependente das condições de operação da unidade do processo de tratamento e é usualmente determinada empiricamente, sendo usada somente em unidades que apresentam vertedores e/ou estruturas de queda d'água (GOSTELOW et al., 2001^A). Essa razão foi determinada em estudos experimentais descritos na literatura (ROBERTS e

DANDLIKER, 1983; MUNZ e ROBERTS, 1989; HSIEH et al., 1993 e 1994; RAHMÉ et al., 1997).

- Razão entre déficit de oxigênio (r_{O_2}) para vertedores

Com base em alguns experimentos, (NAKASONE, 1987; PINCINCE, 1991; LABOCHA et al., 1996; RAHMÉ et al., 1997), Gostelow et. al. (2001^A) desenvolveram a seguinte correlação para razão entre déficit de oxigênio (r_{O_2}) em vertedores:

$$r_{O_2} = \left[\exp(0,2585h^{1,023}q^{0,463}) \right]^\alpha \quad (\text{Equação 4.18})$$

Onde:

h - altura de queda do filme de esgoto no vertedor (m);

q - vazão de esgoto por unidade de comprimento do vertedor ($m^3 h^{-1} m^{-1}$);

α - parâmetro de qualidade do esgoto, considerado igual a 0,4 para esgoto primário e 1 para esgoto secundário (GOSTELOW et. al., 2001^A).

- Razão entre déficit de oxigênio (r_{O_2}) para estruturas de queda d'água

Para estruturas de queda d'água envolvendo descargas de tubulações, a correlação de Rahmé et al. (1997) é usada:

$$r_{O_2} = \exp(0,731h^{0,784}Q_v^{-0,139}) \quad (\text{Equação 4.19})$$

Onde:

r_{O_2} - razão entre déficit de oxigênio;

h - altura de queda do filme de esgoto em estruturas de queda d'água (m);

Q_v - vazão de esgoto pelas estruturas de queda d'água ($m^3 s^{-1}$).

4.3.1.2 Taxa de Remoção por *Stripping* (R_s)

A remoção por *stripping* ocorre devido às bolhas de ar difundidas na massa de esgoto, removendo assim os gases odorantes presentes nesse esgoto, e os emitindo à atmosfera. O

modelo proposto utiliza a expressão de Matter-Müller et. al. (1981) para determinar a taxa de emissão de H₂S por *stripping*.

$$Rs = -Q_G C_{ee} Hc \cdot \gamma = -Q_G C_{ee} Hc \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-K_{MC}V}{HcQ_G}\right) \right] \quad (\text{Equação 4.20})$$

Onde:

Q_G - vazão de ar injetada na unidade ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$);

C_{ee} - concentração do H₂S estimada na unidade onde ocorre à remoção por *stripping* (mg L^{-1});

Hc - constante da Lei de Henry;

γ - grau de saturação do H₂S (equilíbrio químico), alcançado pelas bolhas de ar no momento que elas atingem a interface líquido-ar;

V - volume de esgoto na unidade aerada (m^3);

K_{MC} - coeficiente de transferência global de massa do H₂S em relação ao O₂ (m s^{-1});

O coeficiente de transferência global de massa do H₂S em relação ao O₂ (K_{MC}) pode ser estimado pela equação proposta por Munz e Roberts (1989) *apud* Sá (2004), sendo escrita da seguinte forma:

$$K_{MC} = K_{M,O_2} \cdot \Psi = K_{M,O_2} \cdot \left(\frac{D_L}{D_{L,O_2}}\right)^n \left[1 + \frac{1}{Hc \cdot k_G / k_L} \right]^{-1} \quad (\text{Equação 4.21})$$

Onde:

K_{M,O_2} - coeficiente de transferência global de massa para o oxigênio (m s^{-1});

Ψ - fator de proporcionalidade para $K_{M,i} / K_{M,O_2}$ (ver Equação 4.17);

$D_{L,i}$ e D_{L,O_2} - coeficientes de difusão molecular na fase líquida, para um contaminante i (no caso o H₂S) e para o oxigênio (O₂), respectivamente ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

n - expoente de correção do oxigênio para H₂S. Varia entre 1,0 (teoria dos dois filmes (LEWIS e WHITMAN, 1924)) e 0,5 (teorias da penetração (HIGBIE, 1935, *apud* MUNZ e ROBERTS, 1989) e da renovação superficial (DANCKWERTS, 1951, *apud* MUNZ e ROBERTS, 1989)). Experimentos realizados por Corsi et al., (1992) e Dewulf et al., (1998) indicam $n=0,6$;

Hc - constante da Lei de Henry (adimensional);

k_G/k_L - razão entre os coeficientes de transferência de massa do H₂S para as fases líquida (esgoto) e gasosa (ar), respectivamente, (m s⁻¹).

4.3.1.3 Taxa de Remoção pela Biodegradação (R_{BIO})

A taxa de remoção pela biodegradação é determinada pela aproximação em primeira ordem da Cinética de Monod, sendo que, devido às baixas concentrações de H₂S nas unidades de tratamento, assume-se uma cinética de primeira ordem.

$$R_{BIO} = -Cee K_{BIO} b_i V \quad (\text{Equação 4.22})$$

Onde:

K_{BIO} - taxa constante de biodegradação de primeira ordem (m³ s⁻¹ g⁻¹ de biomassa);

b_i - concentração de biomassa ativa (g m⁻³);

C - concentração de H₂S estimada na unidade onde ocorre à remoção por biodegradação (mg L⁻¹);

V - volume da unidade onde ocorre à remoção pela biodegradação (m³).

4.3.1.4 Taxa de Remoção pela Oxidação Química (R_{OX})

A taxa de remoção pela oxidação química pode ser expressa como o produto das concentrações dos reagentes, cada uma delas elevada a uma certa potência, vezes uma constante de proporcionalidade (MORTIMER, 2000).

$$R_{OX} = K_f [A]^\delta [B]^\beta \quad (\text{Equação 4.23})$$

Onde:

δ - ordem com relação à substância A;

β - ordem com relação à substância B;

K_f - constante de proporcionalidade.

Desta forma, a taxa de remoção pela oxidação química (R_{OX}), que é a oxidação do H_2S pelo O_2 , toma a seguinte forma:

$$R_{OX} = K_f [C_{ee}]^\delta [C_{OD}]^\beta \quad (\text{Equação 4.24})$$

Onde:

[C_{ee}] - concentração de H_2S estimada na unidade onde ocorre à remoção por oxidação química ($mg L^{-1}$);

[C_{OD}] - concentração de oxigênio dissolvido ($mg L^{-1}$);

δ - ordem com relação a [C_{ee}] (BUISMAN et al., 1989);

β - ordem com relação a [C_{OD}] (BUISMAN et al., 1989);

K_f - constante de proporcionalidade (BUISMAN et al., 1989).

4.3.1.5 Estimativa da Concentração de H_2S no Efluente de cada Unidade de uma ETE do Tipo Compacta

Como as equações empíricas do modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) estão relacionadas com as condições específicas de operação da ETE compacta a ser avaliada, a Equação 4.1 se desenvolve (adotando condição de regime permanente ($dC/dt = 0$)) considerando apenas os mecanismos de remoção atuantes em cada unidade dessa ETE compacta. Como a ETE-UFES apresenta 5 (cinco) unidades de tratamento, as Equações 4.28, 4.30, 4.33, 4.35, e 4.36, descritas a seguir, representam as equações que estimam a concentração de H_2S no efluente de cada unidade da ETE compacta (EE, CA, UASB, CDV e BF, respectivamente).

Equação que estima a concentração de H_2S no efluente da estação elevatória (EE)

A unidade estação elevatória da ETE-UFES, que se encontra coberta por uma tampa feita em fibra de vidro, apresenta como mecanismo de remoção de gases odorantes a volatilização, sendo essa volatilização ocasionada pelo fluxo de esgoto em queda livre. Considerando a condição de regime permanente ($dC/dt = 0$) e anulando os mecanismos de *stripping*, biodegradação e oxidação química, a Equação 4.1 se desenvolve da seguinte maneira:

$$QC_{ma} = QC_{ee} - Rv \quad (\text{Equação 4.25})$$

Substituindo a Equação 4.15 na Equação 4.25:

$$QC_{ma} = QC_{ee} + C_{ee} r Qv \left(1 - \frac{1}{r}\right) \quad (\text{Equação 4.26})$$

Dividindo tudo por Q e colocando C_{ee} em evidência no lado direito da igualdade:

$$C_{ma} = C_{ee} \left(1 + \frac{r Qv \left(1 - \frac{1}{r}\right)}{Q} \right) \quad (\text{Equação 4.27})$$

Passando C_{ee} para o outro lado da igualdade:

$$C_{ee} = C_{ma} / \left(1 + \frac{r Qv \left(1 - \frac{1}{r}\right)}{Q} \right) \quad (\text{Equação 4.28})$$

A concentração de H₂S medida no afluente (C_{ma}) da EE e todas as variáveis do denominador (r, Q_v, Q) devem ser conhecidas para que o modelo de emissão estime a concentração de H₂S no efluente (C_{ee}) dessa unidade de tratamento. Agora, para que a taxa de remoção e emissão sejam estimadas na EE, a concentração de H₂S estimada pela Equação 4.28 deve servir de *input* a Equação 4.15.

Equação que estima a concentração de H₂S no efluente da caixa de areia (CA)

Visto que a volatilização é o único mecanismo de remoção atuante na caixa de areia da ETE-UFES (sendo essa volatilização ocasionada pelo vento que flui pela superfície do esgoto exposto à atmosfera (unidade essa que se encontra aberta à atmosfera) e pelo fluxo de esgoto através de vertedores), a partir da condição de regime permanente (dC/dt = 0), anulando os mecanismos de *stripping*, biodegradação e oxidação química, substituindo as Equações 4.10

e 4.15 na Equação 4.1 e considerando o desenvolvimento aplicado no item acima, tem-se em seqüência:

(i) A estimativa da concentração de H₂S considerando a volatilização ocasionada pelo fluxo de vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera, sendo essa estimativa usada como *input* (“C_{ma}”) a Equação 4.30;

(ii) A estimativa da concentração de H₂S considerando a volatilização ocasionada pelo fluxo de esgoto através dos vertedores, estando essa estimativa relacionada a concentração de H₂S estimada no efluente (C_{ee}) da caixa de areia.

$$(i) \quad C_{ee} = C_{ma} / \left(1 + \frac{K_M A}{Q} \right) \quad (\text{Equação 4.29})$$

$$(ii) \quad C_{ee} = C_{ma} / \left(1 + \frac{r Q_v \left(1 - \frac{1}{r} \right)}{Q} \right) \quad (\text{Equação 4.30})$$

Com o conhecimento da concentração de H₂S medida no afluente (C_{ma}) da CA e todas as variáveis do denominador (K_M, A, Q_v, r, Q) o modelo de emissão estima a concentração de H₂S no efluente (C_{ee}) dessa unidade de tratamento. Agora, para que a taxa de remoção e emissão sejam estimadas na CA, a concentração de H₂S estimada pela Equação 4.30 deve servir de *input* as Equações 4.10 e 4.15.

Equação que estima a concentração de H₂S no efluente do reator UASB

Como o reator UASB da ETE-UFES estava aberto à atmosfera durante o período de coleta das amostras (campanhas de monitoramento), o mecanismo de volatilização (que também é o único mecanismo atuante nessa unidade de tratamento) removeu os gases odorantes presente na massa de esgoto devido ao fluxo de esgoto por vertedores circulares e quadrados e também devido ao fluxo de vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera. Considerando a condição de regime permanente (dC/dt = 0), anulando os mecanismos de *stripping*, biodegradação e oxidação química e substituindo as Equações 4.10 e 4.15 na Equação 4.1, tem-se em seqüência:

(i) A estimativa da concentração de H₂S considerando a volatilização ocasionada pelo fluxo de esgoto através dos vertedores circulares, sendo essa estimativa usada como *input* (“C_{ma}”) a Equação 4.32;

(ii) A estimativa da concentração de H₂S considerando a volatilização ocasionada pelo fluxo de vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera, sendo essa estimativa usada como *input* (“C_{ma}”) a Equação 4.33;

(iii) A estimativa da concentração de H₂S considerando a volatilização ocasionada pelo fluxo de esgoto através dos vertedores quadrados, estando essa estimativa relacionada a concentração de H₂S estimada no efluente (C_{ee}) do reator UASB.

$$(i) \quad C_{ee} = C_{ma} \left/ 1 + \frac{r Q_v \left(1 - \frac{1}{r}\right)}{Q} \right. \quad (\text{Equação 4.31})$$

$$(ii) \quad C_{ee} = C_{ma} \left/ 1 + \frac{K_M A}{Q} \right. \quad (\text{Equação 4.32})$$

$$(iii) \quad C_{ee} = C_{ma} \left/ 1 + \frac{r Q_v \left(1 - \frac{1}{r}\right)}{Q} \right. \quad (\text{Equação 4.33})$$

A partir da concentração de H₂S medida no afluente (C_{ma}) do UASB e todas as variáveis do denominador (K_M, A, Q_v, r, Q), o modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) utiliza a Equação 4.33 para estimar a concentração de H₂S no efluente (C_{ee}) do reator UASB. A aplicação dessa concentração estimada nas Equações 4.10 e 4.15 resulta na estimativa das taxas de remoção e emissão de H₂S nessa unidade de tratamento.

Equação que estima a concentração de H₂S no efluente da caixa de distribuição de vazão (CDV)

A caixa de distribuição de vazão da ETE-UFES, que foi projetada aberta à atmosfera, apresenta a volatilização como o único mecanismo de remoção atuante nessa unidade de tratamento. Na CDV, a volatilização também acontece devido ao fluxo de vento pela superfície

do esgoto exposta à atmosfera e devido ao fluxo de esgoto por vertedores. Substituindo as Equação 4.10 e 4.15 na Equação 4.1, tem-se em seqüência:

(i) A estimativa da concentração de H₂S considerando a volatilização ocasionada pelo fluxo de vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera, sendo essa estimativa usada como *input* (“C_{ma}”) a Equação 4.35;

(ii) A estimativa da concentração de H₂S considerando a volatilização ocasionada pelo fluxo de esgoto através dos vertedores, estando essa estimativa relacionada a concentração de H₂S estimada no efluente (C_{ee}) da CDV.

$$(i) \quad C_{ee} = C_{ma} / \left(1 + \frac{K_M A}{Q} \right) \quad (\text{Equação 4.34})$$

$$(ii) \quad C_{ee} = C_{ma} / \left(1 + \frac{r Q_v \left(1 - \frac{1}{r} \right)}{Q} \right) \quad (\text{Equação 4.35})$$

Com a concentração de H₂S medida no afluente (C_{ma}) da CDV e todas as variáveis do denominador (K_M, A, Q_v, r, Q), a Equação 4.35 estima a concentração de H₂S no efluente (C_{ee}) da caixa de distribuição de vazão. Para que as taxas de remoção e emissão de H₂S na CDV sejam estimadas, é necessário que a concentração de H₂S estimada no efluente seja usada como *input* nas Equações 4.10 e 4.15.

Equação que estima a concentração de H₂S no efluente do biofiltro aerado submerso (BF)

O biofiltro aerado submerso da ETE-UFES, que se encontra aberto à atmosfera, apresenta como mecanismo de remoção de gases odorantes a volatilização (ocasionada pelo fluxo de vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera), o *stripping* (ocasionado pelas bolhas de ar comprimido difundidas na massa de esgoto), a biodegradação (ocasionada pelos microorganismos que degradam o H₂S que passa pelo biofilme fixado no meio suporte) e oxidação química (ocasionada pelas bactérias oxidantes de enxofre, onde o H₂S é oxidado a enxofre). Com isso, substituindo respectivamente as Equações 4.10, 4.20, 4.22 e 4.24 na Equação 4.1, a concentração de H₂S no efluente do BF1 pode ser estimada pela seguinte equação:

$$C_{ee} = \frac{C_{ma}}{1 + \frac{K_M A}{Q} + \frac{Q_G H_c \gamma}{Q} + \frac{K_{BIO} b_i V}{Q} + \frac{K_f [C_{ee}]^{\delta-1} [C_{OD}]^{\beta}}{Q}} \quad (\text{Equação 4.36})$$

Com a concentração de H₂S medida no afluente (C_{ma}) do BF e todas as variáveis do denominador (K_M, A, Q, Q_G, H_c, γ, K_{BIO}, b_i, V, K_f, δ, C_{OD}, β), o modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) usa a Equação 4.36 para estimar a concentração de H₂S no efluente (C_{ee}) do BF. Com a alocação dessa concentração estimada nas Equações 4.10, 4.20, 4.22 e 4.24, as taxas de remoção e emissão de H₂S no BF também podem ser estimadas.

A Figura 25 apresenta um esquema que demonstra a concentração de H₂S medida no afluente (C_{ma}) e efluente (C_{me}) de cada unidades da ETE-UFES, e estimada no efluente (C1, C2, C3, C4, C5). O esquema destaca também os mecanismos de remoção e emissão de H₂S atuantes nas diferentes etapas de tratamento dessa estação compacta experimental.

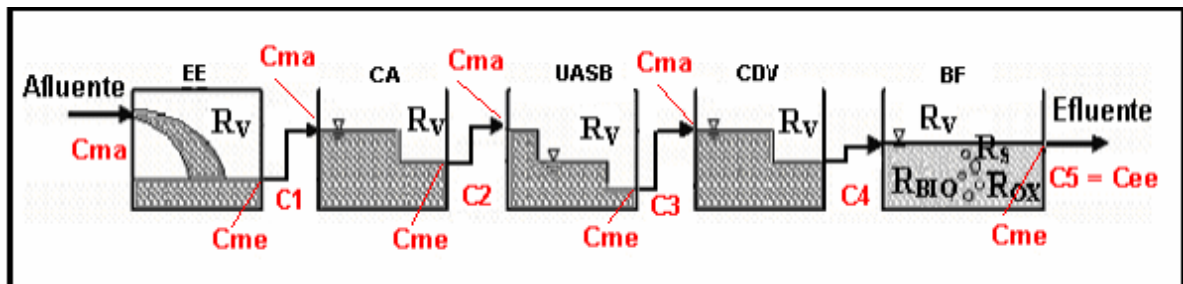


Figura 25 - Desenho esquemático das unidades da ETE-UFES e os respectivos mecanismos de remoção.

Fonte: Adaptado de Sá, (2004).

Como as unidades de tratamento da ETE-UFES tratam o esgoto afluente de maneira seqüencial (FIGURA 25), ou seja, o esgoto é tratado primeiro na EE, depois na CA, em seguida no UASB, 8 (oito) horas depois na CDV e em seguida no BF, as equações empíricas implementadas no modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) também foram equacionadas seqüencialmente, seguindo então o fluxograma acima demonstrado.

Considerando que as Equações 4.28, 4.30, 4.33, 4.35 e 4.36 estimam a concentração de H₂S no efluente de cada unidade da ETE-UFES (EE, CA, UASB, CDV e BF, respectivamente), o modelo de emissão usa essas concentrações para estimar (a partir das Equações 4.10, 4.15,

4.20, 4.22 e 4.20) as taxas de remoção (R_V , R_S , R_{BIO} , R_{OX}) e emissão ($R_V + R_S$) relacionadas a cada unidade de tratamento dessa ETE compacta.

4.3.2 Parâmetros Utilizados no Modelo Emissão

Neste item apresenta-se a relação dos parâmetros de projeto, operacionais, meteorológicos, físico-químicos e biológicos (todos relacionados a ETE compacta e experimental da UFES), utilizados como *input* ao modelo de emissão adaptado por Lopes (2005). A Tabela 7 também destaca quais os resultados que serão estimados pelo modelo.

Tabela 7 - Parâmetros de projeto, operacionais, meteorológicos, físico-químicos e biológicos, utilizados como *input* ao modelo de emissão adaptado por Lopes (2005).

PARÂMETROS MEDIDOS NA ETE-UFES		Unidades	Valores
C_{ma}	Concentração do H ₂ S medido no esgoto aflrente a ETE-UFES	mg.L ⁻¹	9,01 ^(a)
C_{OD}	Concentração de oxigênio dissolvido no BF	mg.L ⁻¹	3,81 ^(b)
Q	Vazão do esgoto nas unidades da ETE-UFES	m ³ .s ⁻¹	1,0E-3 ^(b)
Q_G	Vazão de ar injetado no BF	m ³ .s ⁻¹	8,33E-4 ^(b)
PARÂMETROS CONSTRUTIVOS DA ETE-UFES		Unidades	Valores
Z1	Altura da queda d'água na EE	m	0,5000 ^(b)
Z3	Altura de queda no vertedor circular da CA	m	0,0750 ^(b)
Z4	Altura de queda no vertedor circular do UASB	m	0,0750 ^(b)
Z6	Altura de queda no vertedor quadrado do UASB	m	0,0700 ^(b)
Z8	Altura de queda no vertedor da CDV	m	0,0700 ^(b)
L3	Comprimento do vertedor circular da CA	m	0,7000 ^(b)
L4	Comprimento do vertedor circular do UASB	m	0,9000 ^(b)
L6	Comprimento do vertedor quadrado do UASB	m	2,8000 ^(b)
L8	Comprimento do vertedor da CDV	m	1,0000 ^(b)
L9	Altura do BF	m	2,8000 ^(b)
A2	Área da CA exposta à atmosfera	m ²	0,2100 ^(b)
A5	Área do UASB exposta à atmosfera	m ²	4,8000 ^(b)
A7	Área da CDV exposta à atmosfera	m ²	0,1900 ^(b)
A9	Área do BF exposta à atmosfera	m ²	2,2500 ^(b)
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS PELO MODELO DE EMISSAO		Unidades	Valores
H	Constante da Lei de Henry para o H ₂ S	Pa m ³ g ⁻¹ mol ⁻¹	0,023 ^(c)
R	Constante universal dos gases	Pa m ³ g ⁻¹ mol ⁻¹ K ⁻¹	8,21E-5 ^(c)
D_L	Difusividade do H ₂ S na água	cm ² s ⁻¹	1,61x10 ⁻⁵ ^(c)
D_G	Difusividade do H ₂ S no ar	cm ² s ⁻¹	0,176 ^(c)
μ_L	Viscosidade da água	g cm ⁻¹ s ⁻¹	8,4x10 ⁻³ ^(d)
μ_G	Viscosidade dinâmica do ar	g cm ⁻¹ s ⁻¹	1,81E-4 ^(d)
ρ_L	Massa específica da água	g cm ⁻³	1,0 ^(d)
ρ_G	Massa específica do ar	g cm ⁻³	1,2E-3 ^(d)

Tabela 7 - Continuação.

D_{L,O_2}	Difusividade do O_2 na água	$cm^2 s^{-1}$	$2,40E-05^{(d)}$
k_G/k_{L1}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H_2S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto nas unidades EE e CA)	-	$1,75^{(e1)}$
k_G/k_{L2}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H_2S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto nas unidades UASB e CDV)	-	$1,75^{(e2)}$
k_G/k_{L3}	Razão entre o coeficiente de transferência de massa do H_2S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto na unidade BF)	-	$2,90^{(e3)}$
K_{MO2}	Coefficiente de transferência global de massa do O_2	$m.s^{-1}$	$1,0E-4^{(f)}$
K_f	Constante de proporcionalidade	-	$1,583E-4^{(g)}$
α	Parâmetro de qualidade do esgoto	-	$0,4^{(h)}$
n	Expoente da correção do oxigênio para H_2S	-	$0,6^{(i)}$
PARÂMETROS BIOLÓGICOS UTILIZADOS PELO MODELO DE EMISSÃO		Unidades	Valores
K_{BIO}	Taxa constante de biodegradação de primeira ordem	$m^3 g^{-1} s^{-1}$	$0,3768^{(c)}$
bi	Concentração de biomassa ativa no BF	$g.m^{-3}$	$15,0^{(j)}$
PARÂMETROS METEOROLÓGICOS		Unidades	Valores
TC	Temperatura média do ar ambiente	$^{\circ}C$	$25,0^{(k)}$
K_V	Constante de Von Karman	-	$0,4^{(h)}$
Ur	Velocidade do vento medida a 10 metros de altura	$m s^{-1}$	$1,7^{(k)}$
Zr	Altura do anemômetro	m	$12,0^{(b)}$
$Z0$	Comprimento de rugosidade superficial	m	$1,0^{(l)}$
RESULTADOS A SEREM ESTIMADOS PELO MODELO DE EMISSÃO		Unidades	Valores
$C1$	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente a EE (afluente a CA)	$mg L^{-1}$	-
$C2$	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente a CA (afluente ao UASB)	$mg L^{-1}$	-
$C3$	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente ao UASB (afluente a CDV)	$mg L^{-1}$	-
$C4$	Concentração de H_2S estimada no esgoto efluente a CDV (afluente ao BF)	$mg L^{-1}$	-
$C5$	Concentração do H_2S estimada no esgoto efluente ao BF ($C5=C_{ee}$)	$mg L^{-1}$	-
REM_{EE}	Taxa de remoção de H_2S estimada na EE	$\mu g s^{-1}$	-
REM_{CA}	Taxa de remoção de H_2S estimada na CA	$\mu g s^{-1}$	-
REM_{UASB}	Taxa de remoção de H_2S estimada no UASB	$\mu g s^{-1}$	-
REM_{CDV}	Taxa de remoção de H_2S estimada na CDV	$\mu g s^{-1}$	-
REM_{BF}	Taxa de remoção de H_2S estimada no BF	$\mu g s^{-1}$	-
$CONTR_{EE}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S na EE (volatilização devido à queda d'água)	%	-
$CONTR_{CA2}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S na CA (volatilização devido à superfície quiescente)	%	-
$CONTR_{CA3}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S na CA (volatilização devido ao vertedor circular)	%	-
$CONTR_{UASB4}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no UASB (volatilização devido ao vertedor circular)	%	-
$CONTR_{UASB5}$	Estimativa da contribuição da remoção de H_2S no UASB (volatilização devido à superfície quiescente)	%	-

Tabela 7 - Continuação.

$CONTR_{UASB6}$	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no UASB (volatilização devido ao vertedor quadrado)	%	-
$CONTR_{CDV7}$	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S na CDV (volatilização devido à superfície quiescente)	%	-
$CONTR_{CDV8}$	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S na CDV (volatilização devido ao vertedor circular)	%	-
$CONTR_{BFVOL}$	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no BF (volatilização devido à superfície quiescente)	%	-
$CONTR_{BFSTR}$	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no BF (devido ao <i>stripping</i>)	%	-
$CONTR_{BFBIO}$	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no BF (devido à biodegradação)	%	-
$CONTR_{BFOXI}$	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no BF (devido à oxidação química)	%	-
$EMIS_{EE}$	Taxa de emissão de H ₂ S estimada na EE	$\mu\text{g s}^{-1}$	-
$EMIS_{CA}$	Taxa de emissão de H ₂ S estimada na CA	$\mu\text{g s}^{-1}$	-
$EMIS_{UASB}$	Taxa de emissão de H ₂ S estimada no UASB	$\mu\text{g s}^{-1}$	-
$EMIS_{CDV}$	Taxa de emissão de H ₂ S estimada na CDV	$\mu\text{g s}^{-1}$	-
$EMIS_{BF}$	Taxa de emissão de H ₂ S estimada no BF	$\mu\text{g s}^{-1}$	-

^(a) Valor médio obtido em campanhas de monitoramento da concentração do H₂S no esgoto afluente a ETE-UFES.

^(b) Livro de registro da ETE-UFES.

^(c) USEPA, (1994).

^(d) USEPA, (1995).

^(e1) Rahme et al., (1997) e Zytner et al., (1999).

^(e2) Rahme et al., (1997) e Zytner et al., (1999).

^(e3) Hsieh et al., (1994).

^(f) Valor estimado a partir de experimentos realizados por Silva (2003) em biofiltros aerados submersos pilotos.

^(g) Buisman et al., (1989).

^(h) Gostelow et al., (2001^A).

⁽ⁱ⁾ Corsi et al., (1992) e Dewulf et al., (1998).

^(j) O valor de bi para o biofilme do BF1 da ETE-UFES foi assumido ser igual a 0,75xST (expressão sugerida por Namkung e Rittmann, 1987), onde ST é a concentração de sólidos totais estimada em 20g/L⁻¹. Segundo Sá (2004), o valor de 20g/L está relacionado ao monitoramento periódico da ETE-UFES.

^(k) Valor médio da média horária de duas horas (1h antes e 1 h após cada campanha) obtido através da rede automática de monitoramento da qualidade do ar (LOPES, 2005).

^(l) Seinfeld e Pandis, (1998).

4.3.3 Calibração do Modelo de Emissão

Visto que o modelo de emissão possui um número expressivo de parâmetros físico-químicos e biológicos, alocados em diferentes equações empíricas, o que torna esse modelo adaptativo e apto a agir num ambiente dinâmico (como no caso de uma ETE), optou-se como método de calibração o algoritmo genético, sendo ele responsável por reestimar alguns parâmetros selecionados. Esse algoritmo utilizou a diferença entre as concentrações de H₂S medidas na ETE-UFES e as estimadas pelo modelo de emissão para buscar probabilisticamente o melhor valor de cada parâmetro a ser reestimado, calibrando assim o modelo de emissão adaptado por Lopes (2005).

4.3.4 Parâmetros a serem Reestimados

Baseado na literatura analisada e de acordo com as condições específicas de operação da ETE compacta da UFES, ao avaliar todos os parâmetros associados às equações empíricas do modelo de emissão em estudo, 1 (um) parâmetro biológico e 4 (quatro) parâmetros físico-químicos foram escolhidos para serem reestimados pelo algoritmo genético, sendo eles fundamentais à calibração do modelo. Foi realizada também uma pesquisa bibliográfica sobre o assunto, sendo então estabelecidos os intervalos numéricos de cada parâmetro. Esse intervalo pode ser definido como o local a partir do qual o algoritmo genético buscará probabilisticamente o melhor valor para cada parâmetro (solução desejada). A Tabela 8 apresenta os parâmetros que serão reestimados, juntamente com seus respectivos intervalos de busca.

Tabela 8 - Grupo de parâmetros a serem reestimados e seus respectivos intervalos de busca.

Parâmetros	Nomes	Intervalos de Busca	Unidades
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS			
k_G/k_{L1}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto nas unidades EE e CA)	1,3 - 2,2 ^(a)	Adimensional
k_G/k_{L2}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto nas unidades UASB e CDV)	1,3 - 2,2 ^(b)	Adimensional
k_G/k_{L3}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa (ar) e líquida (esgoto na unidade BF)	2,2 - 3,6 ^(c)	Adimensional
n	Expoente de correção do oxigênio para H ₂ S	0,5 ^(f) - 1,0 ^(g)	Adimensional
PARÂMETROS BIOLÓGICOS			
K_{BIO}	Taxa constante de biodegradação de 1ª ordem	0,3768 ^(d) - 1,700 ^(e)	m ³ g ⁻¹ s ⁻¹

^(a) Rahmé et al., (1997) and Zytner et al., (1999).

^(b) Rahmé et al., (1997) and Zytner et al., (1999).

^(c) Hsieh et al., (1994).

^(d) USEPA, (1994).

^(e) USEPA, (1995).

^(f) Higbie, (1935) e Danckwerts, (1951), *apud* Munz e Roberts, (1989).

^(g) Lewis e Whitman, (1924).

Onde:

- k_G/k_{L1} é usado na equação empírica que estima a concentração, a remoção e a consequente emissão de H₂S por volatilização, nas unidades EE e CA;
- k_G/k_{L2} é usado na equação empírica que estima a concentração, a remoção e a consequente emissão de H₂S por volatilização, nas unidades UASB e CDV;
- k_G/k_{L3} é usado na equação empírica que estima a concentração, a remoção e a consequente emissão de H₂S por *stripping*, na unidade BF;
- n é usado nas equações empíricas que estimam a concentração, a remoção e a consequente emissão de H₂S por volatilização (nas unidades EE, CA, UASB e CDV) e por *stripping* (somente na unidade BF);
- K_{BIO} é usado na equação empírica que estima a concentração e a remoção de H₂S por biodegradação, na unidade BF.

Na unidade BF da ETE-UFES, que foi projetado aberto à atmosfera, como a volatilização acontece somente devido ao fluxo de ar (vento) que passa pela superfície do esgoto exposta à atmosfera (interface líquido-ar), os parâmetros k_G/k_{L3} e n não estão presentes na equação empírica que estima a concentração e a taxa de remoção de H₂S. Esses parâmetros só estariam presentes nessa equação se a volatilização também acontecesse devido a presença de algum vertedor ou queda d'água.

4.4 ALGORITMO GENÉTICO IMPLEMENTADO

Um algoritmo genético foi implementado paralelamente ao modelo de emissão adaptado e avaliado por Lopes (2005). Com o intuito de reestimar os parâmetros de calibração, esse algoritmo buscou probabilisticamente o melhor valor para cada parâmetro, tornando acurado o modelo de emissão em estudo. O algoritmo genético utilizado foi o *LibGA version 2.4.7* (WALL, 2000) implementado no sistema operacional Linux.

De forma diferente dos métodos tradicionais, os algoritmos genéticos opera sobre uma população de indivíduos, como é apresentado na Tabela 9, onde cada indivíduo representa

uma solução candidata, podendo ser ou não a solução desejada. Cada indivíduo é avaliado dentro do contexto de toda a população, competindo com os demais pela oportunidade de se reproduzir. Neste processo os mais aptos, ou seja, os indivíduos que apresentam a melhor solução, têm maior chance de perpetuar parte de suas características, aumentando assim a probabilidade de encontrar a melhor solução para a calibração do modelo de emissão adaptado e avaliado por Lopes (2005).

A Tabela 9 demonstra o exemplo de uma população composta por 100 (cem) indivíduos, onde cada parâmetro a ser reestimado apresenta sua codificação e a respectiva solução candidata a calibração do modelo de emissão.

Tabela 9 - Simulação da codificação dos 100 indivíduos da população inicial.

População de Indivíduos (t = 100)	Parâmetros reestimados	Soluções Candidatas	Codificação Inteira
Indivíduo 1 (t = 1)	$k_G/k_{L1}(1)$	1,34770	033
	$k_G/k_{L2}(1)$	1,45750	053
	$k_G/k_{L3}(1)$	3,59860	973
	$n(1)$	0,95350	907
	$K_{BIO}(1)$	0,38341	005
Indivíduo 2 (t = 2)	$k_G/k_{L1}(2)$	1,30000	000
	$k_G/k_{L2}(2)$	1,30090	001
	$k_G/k_{L3}(2)$	2,20000	000
	$n(2)$	1,00000	1000
	$K_{BIO}(2)$	0,38209	005
• • •			
Indivíduo 100 (t = 100)	$k_G/k_{L1}(100)$	1,35040	056
	$k_G/k_{L2}(100)$	1,81750	575
	$k_G/k_{L3}(100)$	3,59860	999
	$n(100)$	0,69150	385
	$K_{BIO}(100)$	0,38341	006

O algoritmo genético foi estruturado de forma que as informações referentes ao problema pudessem ser simuladas de maneira análoga aos cromossomos biológicos. O algoritmo genético usado nesse problema envolve os seguintes passos: geração da população inicial de indivíduos (soluções candidatas), codificação dos indivíduos, cálculo do índice de aptidão, seleção dos indivíduos mais aptos, cruzamento, mutação e verificação do critério de parada.

4.4.1 Geração da População Inicial

Inicialmente o algoritmo genético escolhe, a partir de um operador randômico, um conjunto de indivíduos, gerando dessa forma a população inicial, onde cada indivíduo passa a ser uma possível solução do problema proposto. O algoritmo genético implementado foi parametrizado para gerar uma população inicial de 100 indivíduos (cada indivíduo contém 5 (cinco) parâmetros). Na Tabela 9 tem-se representado os 100 indivíduos da população, os parâmetros a serem reestimados, as soluções candidatas à solução e suas respectivas codificações.

O algoritmo genético escolhe aleatoriamente um valor para cada indivíduo da população inicial e posteriormente os codifica, gerando então um conjunto de soluções candidatas codificadas, onde cada indivíduo apresenta sua codificação específica.

4.4.2 Codificação dos Parâmetros

Para o algoritmo genético implementado, o método de codificação inteira (semelhante à codificação real) foi selecionado para representar computacionalmente os indivíduos da população, sendo que cada indivíduo contém um conjunto de 5 (cinco) codificações (uma codificação para cada parâmetro), onde cada codificação pode estar entre 000 e 1000 (o valor escolhido pelo AG para a codificação é sempre um valor inteiro). O valor mínimo do intervalo de busca é sempre representado pela codificação 000, e o valor máximo pela codificação 1000. A Tabela 9 apresenta uma simulação da codificação inteira dos 100 indivíduos da população inicial, escolhidos aleatoriamente pelo AG.

4.4.3 Seleção dos Indivíduos

O método de roleta foi escolhido para selecionar os indivíduos que serão manipulados geneticamente. Neste método, cada indivíduo da população é representado na roleta conforme seu índice de aptidão ($RMS(t)$), sendo que, para essa pesquisa a função de aptidão busca minimizar a diferença entre as concentrações medidas e as estimadas, logo, o menor índice de aptidão. Então, a cada geração, o AG seleciona quais indivíduos terão cópias, quais desaparecerão e quais permanecerão, sendo a probabilidade de seleção dada pela aptidão relativa (Equação 4.37).

$$RMS(t) / \sum RMS(t) \quad (\text{Equação 4.37})$$

4.4.4 Função de Aptidão

Após a codificação da população inicial, é a partir de uma função de aptidão que se verifica o desempenho de cada indivíduo da população, sendo avaliado como uma possível solução para a calibração do modelo de emissão. Essa avaliação associa a cada indivíduo da população um valor que representa seu índice de aptidão (*fitness*), onde os melhores, ou seja, aqueles com menores índices de aptidão, têm maiores chances de serem selecionados para a etapa seguinte, que consiste no cruzamento e na mutação (operadores genéticos). A função de aptidão fornece a cada indivíduo uma medida de quão bem adaptado ao ambiente ele está, ou seja, suas chances de sobreviver no ambiente e reproduzir-se, passando parte do seu material genético a gerações posteriores.

A aptidão proporcional a cada indivíduo da população inicial foi calculada por uma expressão matemática representada pelo erro quadrático médio ($RMS(t)$) entre as concentrações do H₂S medidas no efluente ($C_{me}(i)$) da ETE-UFES e as concentrações do H₂S estimadas ($C_{ee}(i)$) pelo modelo de emissão em estudo. Essa expressão verifica a quanto uma solução candidata está próxima ou não do valor real.

Cálculo do erro quadrático médio ($RMS(t)$)

O erro quadrático médio relativo a cada indivíduo é definido como a raiz quadrada do somatório dos quadrados da diferença entre as concentrações do H₂S medidas ($C_{me}(i)$) no efluente da ETE-UFES e as concentrações do H₂S estimadas ($C_{ee}(i)$) pelo modelo de emissão, sendo o somatório dividido pelo número de medições (N). A expressão matemática é apresentada da seguinte forma:

$$RMS(t) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{me}(i) - C_{ee}(i))^2}{N}} \quad (\text{Equação 4.38})$$

Onde,

$t = 1, 2, 3, \dots, 100;$

$i = 1, 2, 3, \dots, N.$

Como exemplo, adotando o número de medições igual a dez ($N=10$), tem-se na seqüência abaixo o procedimento utilizado para o cálculo do erro quadrático médio relativo a cada indivíduo da população inicial, gerando com isso t soluções candidatas ($t=100$):

- (i) O valor da medição da concentração de H_2S no esgoto afluente a ETE-UFES [$C_{ma}(1)$], juntamente com o indivíduo 1, servem de *input* ao modelo de emissão, onde a resposta é a concentração do H_2S estimada pelo modelo de emissão [$C_{ee}(1)$];
- (ii) De posse do valor da medição da concentração do H_2S no esgoto efluente a ETE-UFES [$C_{me}(1)$], faz-se $C_{me}(1)$ menos $C_{ee}(1)$, [$C_{me}(1) - C_{ee}(1)$];
- (iii) Esse procedimento é repetido até o cálculo da $C_{me}(10)$ menos $C_{ee}(10)$, [$C_{me}(10) - C_{ee}(10)$];
- (iv) O valor dessas diferenças serão usados na Equação 4.39 para encontrar o $RMS(1)$ (resposta da primeira solução candidata);
- (v) A partir dessa seqüência todos os $RMS(t)$ serão calculados, sendo $t = 100$;
- (vi) A partir desse momento o AG seleciona (seleção por roleta) as melhores soluções candidatas, ou seja, as que apresentam os menores valores de $RMS(t)$;
- (vii) Considerando as taxas de cruzamento e mutação pré estabelecidas, as soluções candidatas selecionadas podem sofrer ou não as manipulações genéticas, gerando com isso novos indivíduos, sendo eles inseridos na segunda população de indivíduos candidatos a soluções do problema;
- (viii) O AG manipula essa seqüência por diversas gerações até que se chegue à solução desejada, considerando uma condição de parada pré estabelecida.

A Tabela 10 e as Equações 4.39 e 4.40 auxiliam na identificação e compreensão do cálculo do erro quadrático médio para os 100 indivíduos da população inicial.

Tabela 10 - Cálculo do erro quadrático médio ($RMS(t)$) referente à população inicial de indivíduos.

Concentrações do H ₂ S medidas no afluente da ETE-UFES (Cma(i))	Indivíduos gerados aleatoriamente pelo Algoritmo Genético (t = 100)	Concentrações do H ₂ S estimadas pelo modelo de emissão (Cee(i))	Concentrações do H ₂ S medidas no efluente da ETE-UFES (Cme(i))	Erro quadrático médio entre a concentração medida e a estimada ($RMS(t)$)
Cma(1)	Indivíduo (1)	Cee(1)	Cme(1)	$RMS(1)$
Cma(2)		Cee(2)	Cme(2)	
Cma(3)		Cee(3)	Cme(3)	
Cma(4)		Cee(4)	Cme(4)	
Cma(5)		Cee(5)	Cme(5)	
Cma(6)		Cee(6)	Cme(6)	
Cma(7)		Cee(7)	Cme(7)	
Cma(8)		Cee(8)	Cme(8)	
Cma(9)		Cee(9)	Cme(9)	
Cma(10)		Cee(10)	Cme(10)	
Cma(1)	Indivíduo (2)	Cee(11)	Cme(1)	$RMS(2)$
Cma(2)		Cee(12)	Cme(2)	
Cma(3)		Cee(13)	Cme(3)	
Cma(4)		Cee(14)	Cme(4)	
Cma(5)		Cee(15)	Cme(5)	
Cma(6)		Cee(16)	Cme(6)	
Cma(7)		Cee(17)	Cme(7)	
Cma(8)		Cee(18)	Cme(8)	
Cma(9)		Cee(19)	Cme(9)	
Cma(10)		Cee(20)	Cme(10)	
		•		
		•		
		•		
Cma(1)	Indivíduo (100)	Cee(991)	Cme(1)	$RMS(100)$
Cma(2)		Cee(992)	Cme(2)	
Cma(3)		Cee(993)	Cme(3)	
Cma(4)		Cee(994)	Cme(4)	
Cma(5)		Cee(995)	Cme(5)	
Cma(6)		Cee(996)	Cme(6)	
Cma(7)		Cee(997)	Cme(7)	
Cma(8)		Cee(998)	Cme(8)	
Cma(9)		Cee(999)	Cme(9)	
Cma(10)		Cee(1000)	Cme(10)	

As Equações 4.39 e 4.40 demonstram o cálculo do erro quadrático médio para os indivíduos (1) e (100), considerando que o número de medições [Cma(i) e (Cme(i))] é igual a 10 (i = 1,2,...,N, onde N =10):

$$RMS(1) = \sqrt{\frac{(Cme(1) - Cee(1))^2 + (Cme(2) - Cee(2))^2 + \dots + (Cme(10) - Cee(10))^2}{10}}$$

(Equação 4.39)

$$RMS(100) = \sqrt{\frac{(Cme(1) - Cee(991))^2 + (Cme(2) - Cee(992))^2 + \dots + (Cme(10) - Cee(1000))^2}{10}}$$

(Equação 4.40)

O algoritmo genético possui um paralelismo implícito decorrente da avaliação independente de cada um dos indivíduos candidatos à solução, ou seja, pode-se avaliar a viabilidade de um conjunto de parâmetros como sendo ou não a solução desejada para a calibração do modelo de emissão. Com isso, o cálculo do erro quadrático médio identifica quais indivíduos apresentam os menores erros percentuais, sendo eles os selecionados para as manipulações genéticas de cruzamento e mutação, gerando então a próxima população de indivíduos.

4.4.5 Manipuladores Genéticos

Cruzamento

Após a seleção dos melhores indivíduos pelo método de roleta, pares deles foram cruzados a uma taxa de cruzamento (P_c) igual a 100%. O tipo de cruzamento adotado foi o cruzamento convencional uniforme. A taxa e o tipo de cruzamento foram escolhidos depois de várias simulações.

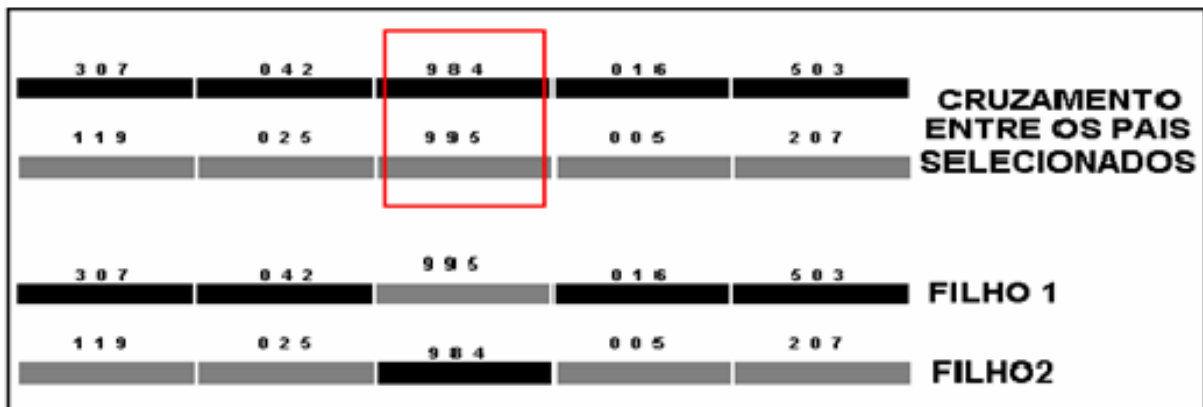


Figura 26 - Exemplo de cruzamento convencional uniforme entre pais selecionados, onde os 5 (cinco) parâmetros destacados apresentam codificação inteira.

Mutação

Após o cruzamento entre os pais selecionados, alguns filhos foram mutados a uma taxa de mutação (P_m) igual a 4%. O tipo de mutação adotado foi à mutação *simple_random*. A taxa e o tipo de mutação foram escolhidos depois de várias simulações. Ao término desta etapa foi gerada uma nova população, que posteriormente repetiu os passos anteriores até que o critério de parada fosse satisfeito.

3 0 7	0 4 2	9 9 5	0 1 6	5 0 3	FILHO 1
3 0 7	0 4 2	9 9 5	3 1 6	5 0 3	FILHO 1_MUT
1 1 9	0 2 5	9 8 4	0 0 5	2 0 7	FILHO 2
1 1 9	9 2 5	9 8 4	0 0 5	2 0 7	FILHO 2_MUT

Figura 27 - Exemplo de mutação *simple_random* nos filhos selecionados, onde os 5 (cinco) parâmetros destacados apresentam codificação inteira.

Os outros parâmetros de controle considerados no algoritmo genético responsável por calibrar o modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) foram:

- Tamanho da População (S_{pop}) - 100;
- Critério de Parada - 500 gerações ou convergência das respostas;
- A ferramenta do elitismo foi considerada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentadas inicialmente simulações referentes à escolha do tipo e da taxa de cruzamento e mutação, revelando com isso a simulação que apresenta o menor índice de aptidão (*fitness*), considerando que a função objetivo (função de aptidão) adotada busca minimizar a diferença entre a concentração de H₂S medida e a concentração de H₂S estimada pelo modelo de emissão. No item seguinte, é discutida a influência do número de medições da concentração perante a calibração do modelo de emissão em estudo, onde são apresentados 7 (sete) diferentes testes. Considerando o resultado das simulações, no item (5.3) tem-se o valor de cada parâmetro reestimado. No item (5.4) são apresentados os resultados do modelo já calibrado, onde têm-se a estimativa da concentração e das taxas de remoção e emissão de H₂S em cada unidade da ETE compacta, além da contribuição de cada mecanismo de remoção. Para finalizar este capítulo, o último item apresenta gráficos que revelam a diferença entre as estimativas do modelo de emissão antes e depois da calibração.

5.1 SIMULAÇÕES DE CRUZAMENTO E MUTAÇÃO

Para que o algoritmo genético (AG) calibrasse o modelo de emissão de forma eficiente, diferentes simulações foram realizadas com a intenção de se definir qual o tipo e a taxa de cruzamento e mutação que resultaria no menor índice de aptidão (*fitness*), onde as considerações adotadas (TABELA 11) estão de acordo com as opções dadas por Wall (2000) (Tipo de cruzamento – *uniforme* ou *simples*, a uma taxa que pode variar entre 50 e 100%; Tipo de mutação – *int_random*, *simple_random* ou *simple_invert*, a uma taxa que pode variar entre 1 e 5%), sendo que, para cada simulação, tem-se as considerações escolhidas aleatoriamente. De acordo com a literatura (WALL, 2000), foi adotado nessa dissertação que o tamanho da população (100 indivíduos), o tipo de codificação (codificação inteira), o tipo de seleção (seleção por roleta) e o critério de parada (500 gerações ou até atingir a convergência) seriam iguais em todas as simulações. O elitismo, descrito no item (3.4.11), também foi considerado em todas as simulações, de acordo com a opção (Elitismo - sim ou não) dada por Wall (2000). Para cada simulação, num total de 15 (quinze), a Tabela 11 e a Figura 28 apresentam as considerações adotadas e seus respectivos índices de aptidão.

Tabela 11 - Simulação de diferentes tipos e taxas de cruzamento e mutação e seus respectivos índices de aptidão.

Simulações	Tipo de Cruzamento (Taxa de Cruzamento - Pc)	Tipo de Mutação (Taxa de Mutação - Pm)	Índices de Aptidão (<i>fitness</i>)
1 ^a	<i>Uniforme</i> (Pc = 1,0)	<i>Int random</i> (Pm = 0,05)	3,20546
2 ^a	<i>Uniforme</i> (Pc = 0,8)	<i>Int random</i> (Pm = 0,04)	3,20561
3 ^a	<i>Uniforme</i> (Pc = 0,9)	<i>Simple random</i> (Pm = 0,05)	3,18454
4 ^a	<i>Simples</i> (Pc = 0,5)	<i>Simple invert</i> (Pm = 0,02)	3,18454
5 ^a	<i>Simples</i> (Pc = 1,0)	<i>Simple random</i> (Pm = 0,04)	3,18454
6 ^a	<i>Simples</i> (Pc = 0,9)	<i>Simple random</i> (Pm = 0,04)	3,19322
7 ^a	<i>Simples</i> (Pc = 0,8)	<i>Simple random</i> (Pm = 0,03)	3,19322
8 ^a	<i>Simples</i> (Pc = 1,0)	<i>Simple invert</i> (Pm = 0,01)	3,18636
9 ^a	<i>Simples</i> (Pc = 0,7)	<i>Simple invert</i> (Pm = 0,05)	3,19322
10 ^a	<i>Uniforme</i> (Pc = 0,6)	<i>Simple invert</i> (Pm = 0,01)	3,19379
11 ^a	<i>Uniforme</i> (Pc = 1,0)	<i>Simple random</i> (Pm = 0,04)	3,18454
12 ^a	<i>Uniforme</i> (Pc = 0,5)	<i>Simple invert</i> (Pm = 0,04)	3,18636
13 ^a	<i>Uniforme</i> (Pc = 0,5)	<i>Simple random</i> (Pm = 0,04)	3,19322
14 ^a	<i>Simples</i> (Pc = 1,0)	<i>Int random</i> (Pm = 0,02)	3,20690
15 ^a	<i>Simples</i> (Pc = 0,5)	<i>Int random</i> (Pm = 0,05)	3,20552

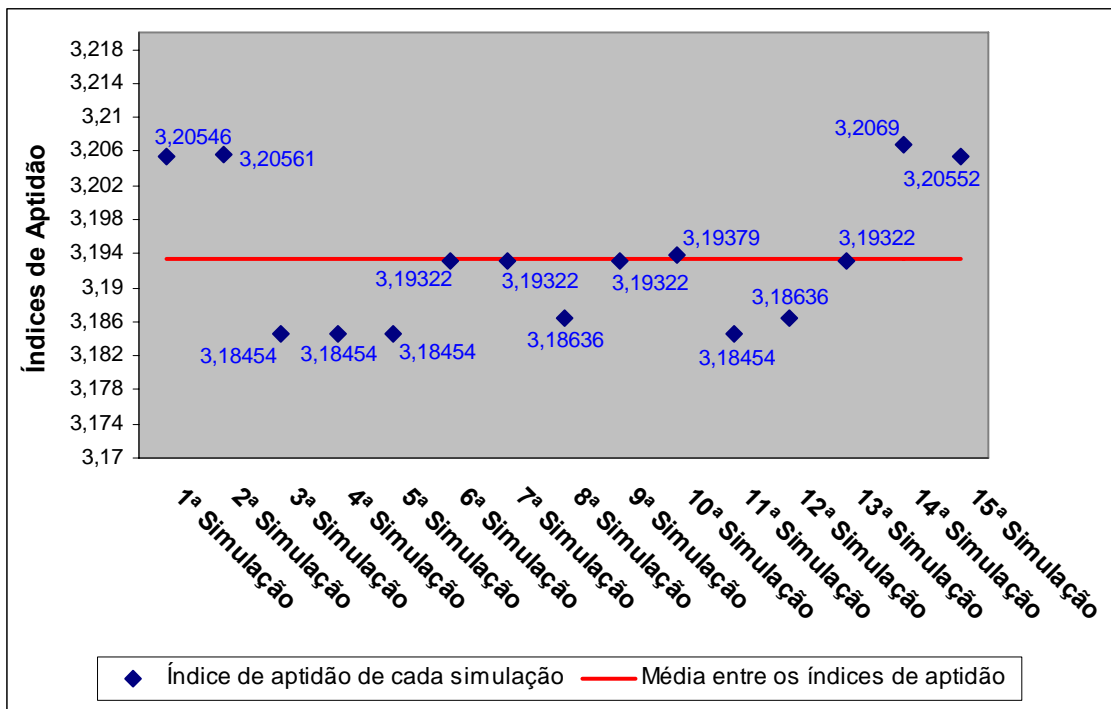


Figura 28 - Variação do índice de aptidão de cada simulação em relação a média entre todos os índices de aptidão.

Ao avaliar os resultados, verificou-se que as simulações apresentam uma diferença pouco significativa em relação à média entre os índices de aptidão. Apesar da pouca diferença entre as simulações, optou-se por trabalhar com as considerações adotadas na 11^a (décima primeira) simulação (cruzamento *uniforme*, a uma taxa de 100%; mutação *simple_random*, a

uma taxa de 4%), sendo escolhida por resultar no menor índice de aptidão, de acordo com a função objetivo do problema. Essas considerações foram aplicadas no algoritmo genético usado para calibrar o modelo de emissão.

5.2 TESTES DE APTIDÃO

Como as medições da concentração de H₂S (medidas por SÁ (2004) no esgoto afluente e efluente as unidades da ETE-UFES - TABELA 6) devem ser usadas como *input* durante a calibração do modelo de emissão, 7 (sete) testes foram executados a fim de verificar a influência do número de medições no resultado do índice de aptidão, e com isso identificar a variação entre os resultados. Para a realização dos testes, o método de *cross-validation* foi utilizado (STONE, 1974, 1978), onde tem-se em cada teste o descarte de uma medição.

Dentre as 16 (dezesesseis) campanhas monitoramento da concentração de H₂S (TABELAS 6, 12), apenas 7 (sete) foram selecionadas (TABELA 13) para executar os testes e as simulações, sendo isso devido à necessidade de se considerar apenas as medições confiáveis, disponíveis e que consideram o tempo de detenção hidráulica de 8 (oito) horas. Experimentos realizados por Sá (2004) e Lopes (2005) revelaram que a consideração do tempo de detenção hidráulica gera respostas mais condizentes com a realidade. A partir da simulação escolhida (cruzamento *uniforme*, a uma taxa de 100%; mutação *simple_random*, a uma taxa de 4%), 7 (sete) testes de aptidão foram executados, como descritos a seguir.

Tabela 12 – Medições da concentração de H₂S nas unidades da ETE-UFES.

Campanhas	Data	Hora	Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES (mg L ⁻¹)				
			EE (entrada)	CA (entrada)	UASB (entrada)	CDV (entrada)	BF (saída)
01	11/07/03	13:00h	7,98 ± 1,47	4,74 ± 1,21	4,85 ± 1,47	4,66 ± 0,45	0,55 ± 0,58
02	14/07/03	13:10h	9,50 ± 4,11	7,78 ± 3,13	7,23 ± 3,02	5,93 ± 0,46	0,52 ± 0,42
03	15/07/03	13:20h	9,47 ± 1,90	8,04 ± 2,01	6,23 ± 1,84	6,98 ± 0,55 [¶]	0,39 ± 0,17
04	17/07/03	13:30h	9,43 ± 1,55	15,52 ± 1,66 [¶]	11,97 ± 1,51 [¶]	4,08 ± 0,51	0,37 ± 0,46
05	18/07/03	14:10h	10,18 ± 0,57 ¹	10,76 ± 0,56 ¹	9,78 ± 0,55 ¹	4,67 ± 0,24	0,54 ± 0,13
06	18/07/03	22:05h	7,56 ± 1,04 ²	5,96 ± 0,55 ²	7,33 ± 0,44 ²	7,45 ± 0,30 ¹	1,02 ± 0,18 ¹
07	19/07/03	06:00h	7,48 ± 0,56 ³	6,05 ± 0,59 ³	5,18 ± 0,56 ³	6,32 ± 0,27 ²	0,69 ± 0,16 ²
08	19/07/03	14:10h	10,54 ± 0,49	7,43 ± 0,39	6,90 ± 0,42	5,47 ± 0,29 ³	0,56 ± 0,15 ³
09	21/08/03	14:10h	11,53 ± 0,26 ⁴	10,83 ± 0,27 ⁴	9,70 ± 0,26 ⁴	5,48 ± 0,24	0,56 ± 0,20
10	21/08/03	22:00h	9,66 ± 0,28 ⁵	9,75 ± 0,28 ⁵	7,71 ± 0,23 ⁵	8,97 ± 0,22 ⁴	0,82 ± 0,13 ⁴
11	22/08/03	06:00h	6,16 ± 0,35	-	5,54 ± 0,25	6,34 ± 0,18 ⁵	0,37 ± 0,13 ⁵
12	22/08/03	14:20h	11,67 ± 0,22 [¶]	4,11 ± 0,19	4,38 ± 0,19	5,10 ± 0,19	0,11 ± 0,11
13	27/08/03	22:00h	7,08 ± 0,47 ⁶	7,28 ± 0,42 ⁶	7,11 ± 0,44 ⁶	10,87 ± 0,50 [¶]	0,36 ± 0,14
14	28/08/03	06:00h	7,53 ± 0,39	8,54 ± 0,34	8,30 ± 0,34	6,84 ± 0,25 ⁶	0,48 ± 0,12 ⁶
15	28/08/03	14:05h	12,88 ± 0,24 ⁷	9,77 ± 0,21 ⁷	9,35 ± 0,21 ⁷	10,15 ± 0,44 [¶]	0,40 ± 0,12
16	28/08/03	22:00h	8,22 ± 0,57	7,46 ± 0,39	6,78 ± 0,37	8,76 ± 0,43 ⁷	0,39 ± 0,12 ⁷
Média ± Incerteza			9,18 ± 0,33	8,27 ± 0,30	7,40 ± 0,27	6,75 ± 0,09	0,51 ± 0,06
Desvio-Padrão ± Incerteza			1,88 ± 1,00	2,83 ± 0,84	2,04 ± 0,79	2,02 ± 0,13	0,21 ± 0,14
Média ± E⁺			9,18 ± 1,00	8,27 ± 1,56	7,40 ± 1,09	6,75 ± 1,07	0,51 ± 0,11

** Os valores de concentração de H₂S observados são apresentados com suas respectivas incertezas associadas ao método de análise química.

[¶] Dado não confiável.

- Dado não disponível.

¹ Medição da concentração de H₂S no esgoto afluente (entrada da EE, da CA, do UASB e da CDV) e efluente (saída do BF) da ETE-UFES, considerando que o esgoto demora 8 (oito) horas para percorrer todo o reator UASB (TDH). Essa descrição é a mesma para os sobrescritos 2, 3, 4, 5, 6 e 7.

⁺ E = erro da estimativa do intervalo de confiança de 95% para a média.

Fonte: Sá, (2004).

Tabela 13 - Medições da concentração de H₂S nas unidades da ETE-UFES, considerando o tempo de detenção de 8 (oito) horas e desconsiderando os dados não confiáveis e não disponíveis.

Conjuntos de medições	Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES (mg L ⁻¹)				
	EE (entrada)	CA (entrada)	UASB (entrada)	CDV (entrada)	BF (saída)
01	10,18 ± 0,57 ¹	10,76 ± 0,56 ¹	9,78 ± 0,55 ¹	7,45 ± 0,30 ¹	1,02 ± 0,18 ¹
02	7,56 ± 1,04 ²	5,96 ± 0,55 ²	7,33 ± 0,44 ²	6,32 ± 0,27 ²	0,69 ± 0,16 ²
03	7,48 ± 0,56 ³	6,05 ± 0,59 ³	5,18 ± 0,56 ³	5,47 ± 0,29 ³	0,56 ± 0,15 ³
04	11,53 ± 0,26 ⁴	10,83 ± 0,27 ⁴	9,70 ± 0,26 ⁴	8,97 ± 0,22 ⁴	0,82 ± 0,13 ⁴
05	9,66 ± 0,28 ⁵	9,75 ± 0,28 ⁵	7,71 ± 0,23 ⁵	6,34 ± 0,18 ⁵	0,37 ± 0,13 ⁵
06	7,08 ± 0,47 ⁶	7,28 ± 0,42 ⁶	7,11 ± 0,44 ⁶	6,84 ± 0,25 ⁶	0,48 ± 0,12 ⁶
07	12,88 ± 0,24 ⁷	9,77 ± 0,21 ⁷	9,35 ± 0,21 ⁷	8,76 ± 0,43 ⁷	0,39 ± 0,12 ⁷

Fonte: Adaptado de Sá, (2004)

1º Teste

Dentre os 7 (sete) conjuntos de medições (TABELA 13), o primeiro foi descartado (TABELA 14) e os outros usados nesse primeiro teste, resultando então no primeiro índice de aptidão. O resultado desse primeiro teste e de todos os outros podem ser visualizados na Tabela 16 e na Figura 29.

Tabela 14 - Medições da concentração de H₂S nas unidades da ETE-UFES, usadas como *input* no primeiro teste.

Conjuntos de medições	Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES (mg L ⁻¹)				
	EE (entrada)	CA (entrada)	UASB (entrada)	CDV (entrada)	BF (saída)
02	7,56 ± 1,04 ²	5,96 ± 0,55 ²	7,33 ± 0,44 ²	6,32 ± 0,27 ²	0,69 ± 0,16 ²
03	7,48 ± 0,56 ³	6,05 ± 0,59 ³	5,18 ± 0,56 ³	5,47 ± 0,29 ³	0,56 ± 0,15 ³
04	11,53 ± 0,26 ⁴	10,83 ± 0,27 ⁴	9,70 ± 0,26 ⁴	8,97 ± 0,22 ⁴	0,82 ± 0,13 ⁴
05	9,66 ± 0,28 ⁵	9,75 ± 0,28 ⁵	7,71 ± 0,23 ⁵	6,34 ± 0,18 ⁵	0,37 ± 0,13 ⁵
06	7,08 ± 0,47 ⁶	7,28 ± 0,42 ⁶	7,11 ± 0,44 ⁶	6,84 ± 0,25 ⁶	0,48 ± 0,12 ⁶
07	12,88 ± 0,24 ⁷	9,77 ± 0,21 ⁷	9,35 ± 0,21 ⁷	8,76 ± 0,43 ⁷	0,39 ± 0,12 ⁷

De acordo com método de *cross-validation*, após a realização do primeiro teste, o conjunto de medições descartado deve retornar para que o segundo e os outros testes possam ser realizados, sendo esse critério adotado em todos os testes.

2º Teste

Dentre os 7 (sete) conjuntos de medições (TABELA 13), o segundo foi descartado (TABELA 15) e os outros usados nesse segundo teste, resultando então no segundo índice de aptidão.

Tabela 15 - Medições da concentração de H₂S nas unidades da ETE-UFES, usadas como *input* no segundo teste.

Conjuntos de medições	Medições da concentração de H ₂ S nas unidades da ETE-UFES (mg L ⁻¹)				
	EE (entrada)	CA (entrada)	UASB (entrada)	CDV (entrada)	BF (saída)
01	10,18 ± 0,57 ¹	10,76 ± 0,56 ¹	9,78 ± 0,55 ¹	7,45 ± 0,30 ¹	1,02 ± 0,18 ¹
03	7,48 ± 0,56 ³	6,05 ± 0,59 ³	5,18 ± 0,56 ³	5,47 ± 0,29 ³	0,56 ± 0,15 ³
04	11,53 ± 0,26 ⁴	10,83 ± 0,27 ⁴	9,70 ± 0,26 ⁴	8,97 ± 0,22 ⁴	0,82 ± 0,13 ⁴
05	9,66 ± 0,28 ⁵	9,75 ± 0,28 ⁵	7,71 ± 0,23 ⁵	6,34 ± 0,18 ⁵	0,37 ± 0,13 ⁵
06	7,08 ± 0,47 ⁶	7,28 ± 0,42 ⁶	7,11 ± 0,44 ⁶	6,84 ± 0,25 ⁶	0,48 ± 0,12 ⁶
07	12,88 ± 0,24 ⁷	9,77 ± 0,21 ⁷	9,35 ± 0,21 ⁷	8,76 ± 0,43 ⁷	0,39 ± 0,12 ⁷

De acordo com o método de *cross-validation*, após a realização dos 7 (sete) testes pode-se verificar a influência do número de medições no resultado do índice de aptidão (variação entre os resultados), em destaque na Tabela 16 e na Figura 29.

Resultado dos testes

A Tabela 16 e a Figura 29 apresentam o resultado dos testes comentados acima, onde revelam o índice de aptidão relativo a cada teste. A partir dos testes foi possível avaliar há influência do número de medições no resultado do índice de aptidão.

Tabela 16 - Índice de aptidão relativo a cada teste.

Testes	Índices de aptidão (RMS(<i>t</i>))	Média entre os índices de aptidão
1° Teste	2,24515	3,16628
2° Teste	3,26107	
3° Teste	3,62018	
4° Teste	3,59711	
5° Teste	3,32521	
6° Teste	3,69448	
7° Teste	2,42077	

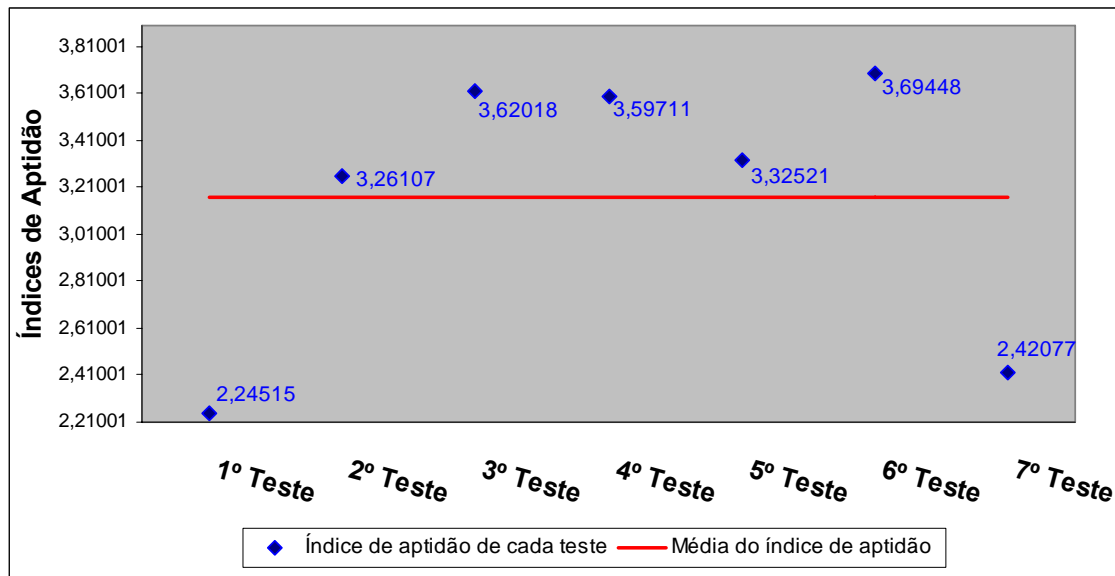


Figura 29 - Variação do índice de aptidão de cada teste em relação a média entre todos os índices de aptidão.

Da Figura 29 pode-se concluir que os índices de aptidão apresentam uma considerável dispersão em relação à média, sendo necessário então o uso de um maior número de medições, como recomendado por Stone (1978). Entretanto, como os resultados apresentados por Sá (2004) e Lopes (2005) indicam o tempo de detenção hidráulica como uma importante consideração durante a modelagem da remoção e emissão de H_2S em ETE do tipo compacta, para a calibração do modelo de emissão em estudo, somente as medições confiáveis, disponíveis e que consideram esse tempo de detenção hidráulica foram usadas como *input* durante a calibração, sendo um total de 7 (sete) medições.

5.3 PARÂMETROS REESTIMADOS VIA ALGORITMO GENÉTICO

O algoritmo genético implementado paralelamente ao modelo de emissão utilizou as considerações da 11ª (décima primeira) simulação para buscar probabilisticamente, baseado nas teorias da evolução natural, o melhor valor para cada um dos parâmetros definidos na metodologia, sendo eles:

- As razões entre os coeficientes de transferência de massa do H_2S nas fases líquida e gasosa (k_G/k_{L1} , k_G/k_{L2} , k_G/k_{L3});
- O expoente de correção do oxigênio para H_2S (n);
- Taxa constante de biodegradação de primeira ordem (K_{BIO}).

A Tabela 17 apresenta os intervalos numéricos de onde o algoritmo genético buscou o melhor valor para cada um dos parâmetros. Nessa tabela também podem ser visualizados o valor dos parâmetros calibrados e suas respectivas codificações. As Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 apresentam a diferença entre o valor de cada parâmetros antes e depois da calibração do modelo de emissão adaptado por Lopes (2005).

Tabela 17 - Intervalos de busca, valor dos parâmetros depois da calibração e as respectivas codificações.

Parâmetros	Intervalos de Busca	Valor dos Parâmetros Calibrados	Codificação	Unidades
k_G/k_{L1}	1,3000 a 2,2000	1,3000	000	Adimensional
k_G/k_{L2}	1,3000 a 2,2000	1,3000	000	Adimensional
k_G/k_{L3}	2,2000 a 3,6000	2,2000	000	Adimensional
n	0,5000 a 1,0000	1,0000	1000	Adimensional
K_{BIO}	0,3768 a 1,7000	0,3768	000	$m^3 g^{-1} s^{-1}$

Tem-se na Figura 30 que, depois da calibração o parâmetro k_G/k_{L1} passou a ser o menor valor do intervalo de busca (intervalo recomendado por Rahmé et al., (1997) e Zytner et al., (1999)). O valor desse parâmetro antes da calibração ($k_G/k_{L1}=1,75$), adotado por Lopes (2005), ficou consideravelmente distante do valor de k_G/k_{L1} reestimado ($k_G/k_{L1}=1,3$), sendo que o valor adotado por Lopes (2005) é a média entre o valor superior e o inferior do intervalo de busca.

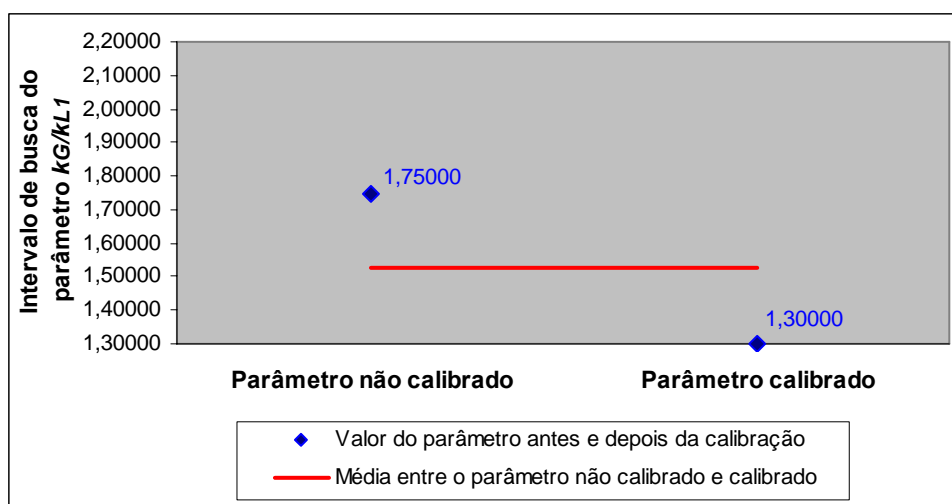


Figura 30 - Relação entre o parâmetro k_G/k_{L1} calibrado e não calibração.

Da Figura 31 pode-se verificar que depois da calibração o parâmetro k_G/k_{L2} passou a ser o menor valor do intervalo de busca (intervalo recomendado por Rahmé et al., (1997) e

Zytner et al., (1999)). Antes da calibração do modelo de emissão, Lopes (2005) adotou que o valor de k_G/k_{L2} também seria a média entre o valor superior e o inferior do intervalo de busca recomendado por Rahmé et al., (1997) e Zytner et al., (1999).

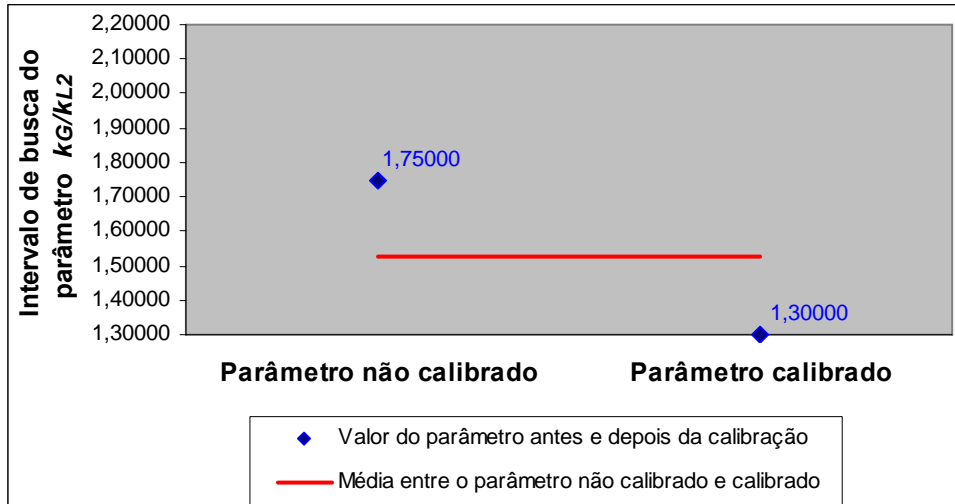


Figura 31 - Relação entre o parâmetro k_G/k_{L2} calibrado e não calibração.

Como pode ser visto na Figura 32, depois que o modelo de emissão foi calibrado, o parâmetro k_G/k_{L3} passou a ser o menor valor do intervalo de busca (intervalo recomendado por Hsieh et al., (1994)). O valor desse parâmetro antes da calibração (adotado por Lopes (2005) como a média entre o valor superior e o inferior do intervalo de busca recomendado por Hsieh et al., (1994)), ficou consideravelmente distante do valor de k_G/k_{L3} reestimado.

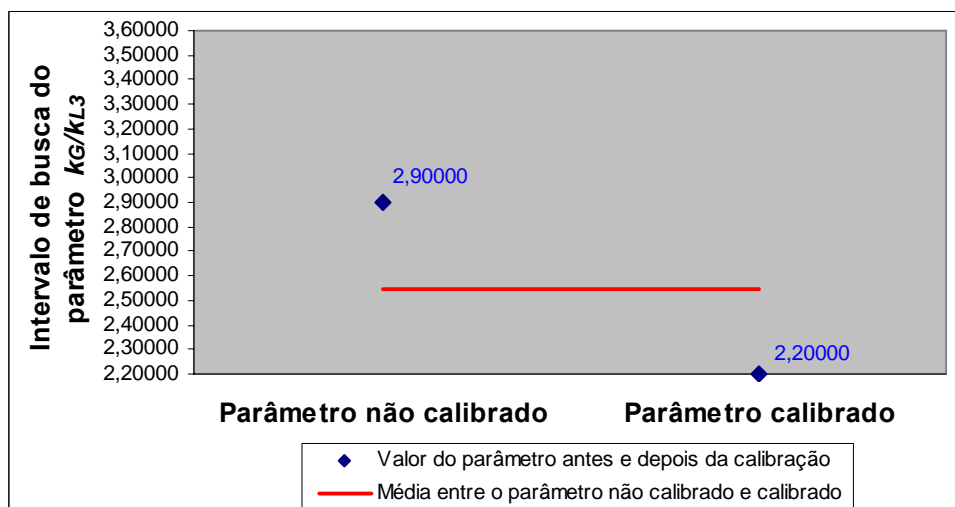


Figura 32 - Relação entre o parâmetro k_G/k_{L3} calibrado e não calibração.

Antes do modelo de emissão ser calibrado, Lopes (2205) adota que o valor do parâmetro n seria igual ao valor recomendado por Corsi et al., (1992) e Dewulf et al., (1998), onde n é igual a 0,6. Da Figura 33 tem-se que depois da calibração o parâmetro n passou a ser o valor recomendado por Lewis e Whitman, (1924), sendo que, o valor desse parâmetro antes da calibração ficou consideravelmente distante do parâmetro calibrado e mais próximo do valor recomendado por Higbie, (1935) e Danckwerts, (1951), *apud* Munz e Roberts (1989).

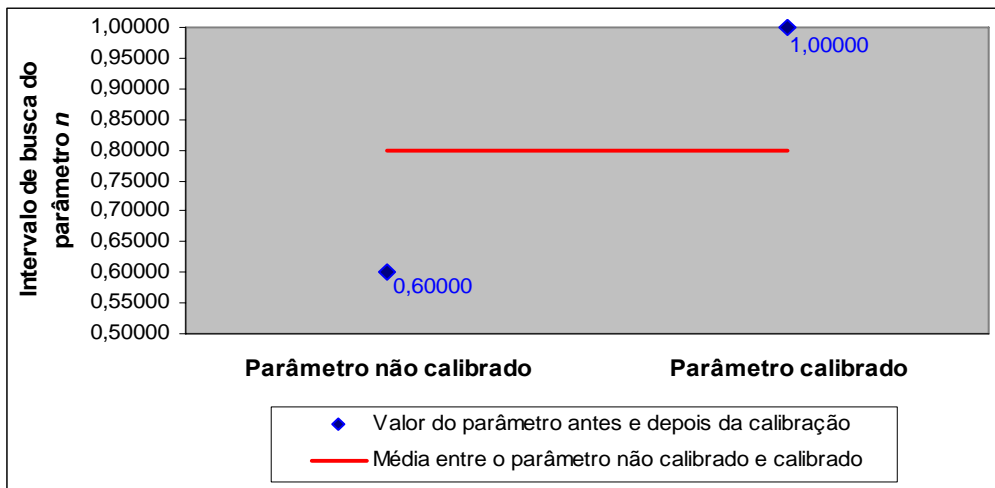


Figura 33 - Relação entre o parâmetro n calibrado e não calibração.

A Figura 34 revela que, depois que o parâmetro K_{BIO} foi reestimado, seu valor ficou igual ao valor recomendado por USEPA (1994), sendo que, antes do modelo de emissão ser calibrado, Lopes (2005) adotava que o valor do parâmetro K_{BIO} também era igual ao valor recomendado por USEPA (1994).

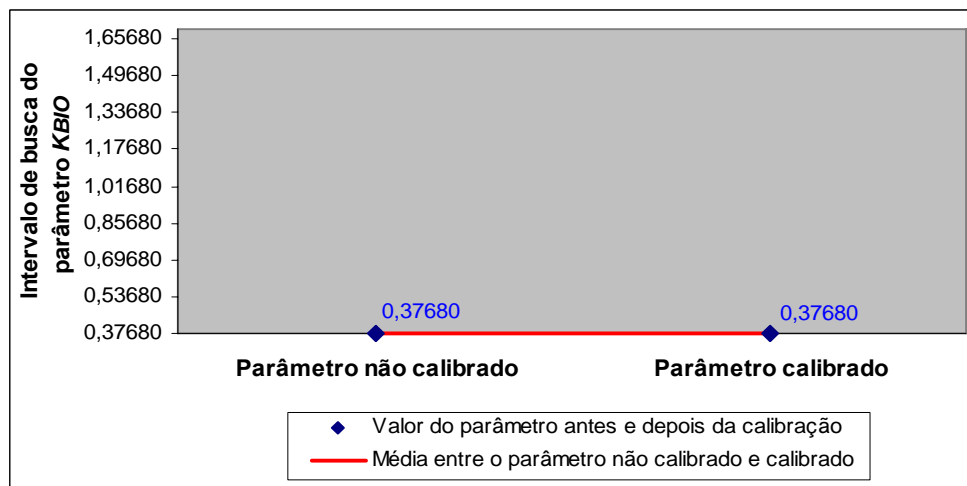


Figura 34 - Relação entre o parâmetro K_{BIO} calibrado e não calibração.

A partir do que foi supracitado, k_G/k_{L1} passou de 1,75 para 1,3 (diminuiu 25.7%); k_G/k_{L2} passou de 1,75 para 1,3 (diminuiu 25.7%); k_G/k_{L3} passou de 2,9 para 2,2 (diminuiu 24.1%); n passou de 0,6 para 1,0 (aumentou 66.6%); e K_{BIO} continuou igual a 0,3768.

5.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Como o modelo de emissão calibrado foi usado para estimar as concentrações e as taxas de remoção e emissão de H_2S em cada unidade da ETE-UFES, bem como a contribuição de cada mecanismo de remoção (R_v , R_s , R_{BIO} e R_{OX}), a média entre as concentrações também serviu como *input* ao modelo, juntamente com os parâmetros de projeto, operacionais, meteorológicos, físico-químicos e biológicos. Para o cálculo das concentrações médias, nas unidades EE (entrada), CA (entrada) e BF (saída), optou-se por calcular a média entre as concentrações confiáveis e disponíveis (TABELA 18); já nas unidades UASB (entrada) e CDV (entrada), optou-se por calcular a média entre as concentrações confiáveis, disponíveis e que levam em conta o tempo de detenção hidráulica de 8 (oito) horas (TABELA 18).

Tabela 18 – Média entre as concentrações de H_2S referentes a cada unidade da ETE-UFES.

Concentração de H_2S ($mg L^{-1}$)	Unidades de Tratamento				
	EE (entrada)	CA (entrada)	UASB (entrada)	CDV (entrada)	BF (saída)
Média ± Incerteza	9,01±0,35	7,75±0,30	7,71±0,13	6,91±0,09	0,51±0,06
Média ± E	9,01±1,01	7,75±1,20	7,71±1,67	6,91±1,32	0,51±0,11

Fonte: Adaptado de Sá, (2004).

Com o cálculo da média entre as concentrações de H_2S , considerando o TDH para a unidade UASB, a Figura 35 apresenta os diagramas de caixa que mostram a média e a variabilidade da concentração em cada unidade de tratamento da ETE-UFES, na qual os dados não confiáveis e não disponíveis foram desconsiderados em todas unidades da ETE compacta.

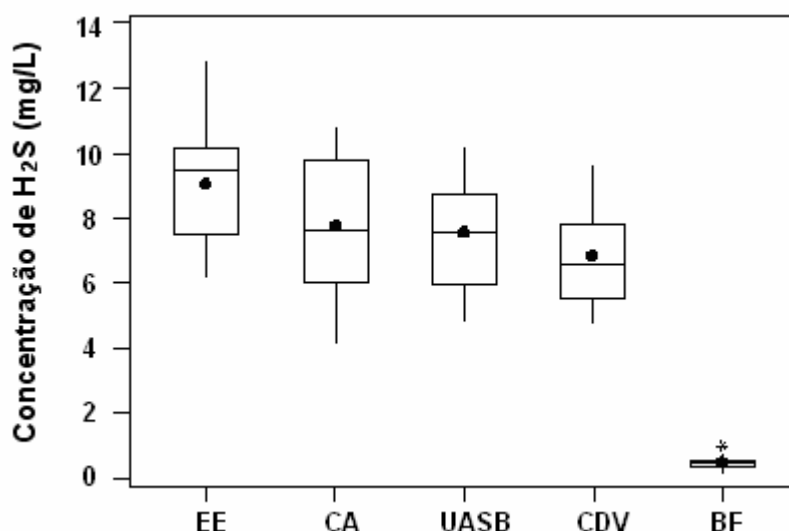


Figura 35 - Diagramas de caixa da concentração de H₂S em cada unidade de tratamento da ETE-UFES, onde os pontos representam a média entre as concentrações medidas.
 Fonte: Adaptado de Sá, (2004).

Dos diagramas de caixa também pode-se verificar que a concentração de H₂S diminuiu ao passar pelas unidades de tratamento da ETE-UFES, sendo que as unidades CA e BF apresentaram a maior e a menor dispersão da concentração de H₂S, respectivamente. Os diagramas revelaram também um comportamento aproximadamente simétrico em relação à média. Com isso, acredita-se que um maior número de medições em cada unidade de tratamento exibiria um comportamento que se aproxima da distribuição normal, logo, assumiu-se nesse caso uma distribuição normal (SÁ, 2004).

Dados de entrada do modelo de emissão calibrado

A Tabela 19 apresenta todos os parâmetros de projeto, operacionais e meteorológicos, bem como os parâmetros físico-químicos e biológicos utilizados como *input* ao modelo de emissão calibrado.

Tabela 19 - Valor de cada parâmetro utilizado como *input* ao modelo de emissão calibrado.

PARÂMETROS MEDIDOS NA ETE-UFES		Unidades	Valores
C_{ma}	Concentração do H ₂ S medido no esgoto afluyente a ETE-UFES	mg.L ⁻¹	9,01
C_{OD}	Concentração de oxigênio dissolvido no BF	mg.L ⁻¹	3,81
Q	Vazão do esgoto afluyente a ETE-UFES	m ³ .s ⁻¹	1,0E-3
Q_G	Vazão das bolhas de ar no BF	m ³ .s ⁻¹	8,33E-4
PARÂMETROS CONSTRUTIVOS DA ETE-UFES			
Z1	Altura da queda d'água na EE	m	0,5000 ^(b)
Z3	Altura de queda no vertedor circular da CA	m	0,0750 ^(b)
Z4	Altura de queda no vertedor circular do UASB	m	0,0750 ^(b)
Z6	Altura de queda no vertedor quadrado do UASB	m	0,0700 ^(b)
Z8	Altura de queda no vertedor da CDV	m	0,0700 ^(b)
L3	Comprimento do vertedor circular da CA	m	0,7000 ^(b)
L4	Comprimento do vertedor circular do UASB	m	0,9000 ^(b)
L6	Comprimento do vertedor quadrado do UASB	m	2,8000 ^(b)
L8	Comprimento do vertedor da CDV	m	1,0000 ^(b)
L9	Altura do BF	m	2,8000 ^(b)
A2	Área da CA exposta à atmosfera	m ²	0,2100 ^(b)
A5	Área do UASB exposta à atmosfera	m ²	4,8000 ^(b)
A7	Área da CDV exposta à atmosfera	m ²	0,1900 ^(b)
A9	Área do BF exposta à atmosfera	m ²	2,2500 ^(b)
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS CONSIDERADOS			
H	Constante da Lei de Henry para o H ₂ S	-	0,023
R	Constante universal dos gases	atm m ³ g ⁻¹ mol ⁻¹ K ⁻¹	8,21E-5
K_{MO2}	Coefficiente de transferência global de massa do O ₂	m.s ⁻¹	1,0E-4
K_f	Constante de proporcionalidade	-	1,583E-4
A	Parâmetro de qualidade do esgoto	-	0,4
n	Expoente da correção do oxigênio para H ₂ S	-	1,0000 *
μ_L	Viscosidade da água	g cm ⁻¹ s ⁻¹	8,4x10 ⁻³
μ_G	Viscosidade dinâmica do ar	g cm ⁻¹ s ⁻¹	1,81E-4
ρ_L	Massa específica da água	g cm ⁻³	1,0
ρ_G	Massa específica do ar	g cm ⁻³	1,2E-3
D_L	Difusividade do H ₂ S na água	cm ² s ⁻¹	1,61x10 ⁻⁵
D_G	Difusividade do H ₂ S no ar	cm ² s ⁻¹	0,176
D_{O2L}	Difusividade do O ₂ na água	cm ² s ⁻¹	2,40E-05
k_G/k_{L1}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa e líquida, respectivamente	-	1,3000*
k_G/k_{L2}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa e líquida, respectivamente	-	1,3000*
k_G/k_{L3}	Razão entre os coeficientes de transferência de massa do H ₂ S nas fases gasosa e líquida, respectivamente	-	2,2000*
PARÂMETROS BIOLÓGICOS CONSIDERADOS			
K_{BIO}	Taxa constante de biodegradação de primeira ordem	m ³ g ⁻¹ s ⁻¹	0,3768*
bi	Concentração de biomassa ativa no BF	g m ⁻³	15,0

Tabela 19 - Continuação.

PARÂMETROS METEOROLÓGICOS CONSIDERADOS			
TC	Temperatura média do ar ambiente na ETE-UFES	°C	25,0
Kv	Constante de Von Karman	-	0,4
Ur	Velocidade do vento medida a 10 metros de altura	m s ⁻¹	1,7
Zr	Altura do anemômetro	m	12,0
Z0	Comprimento de rugosidade superficial	m	1,0

*Parâmetros calibrados

Resultados do modelo de emissão calibrado

Baseado no modelo de emissão proposto por Gostelow et al. (2001^C) e implementado por Sá (2004) no código computacional FORTRAN 90, Lopes (2005) acrescentou ao modelo os mecanismos de remoção de H₂S por biodegradação e por oxidação química. Com a calibração desse modelo de emissão, a média entre as concentrações de H₂S, medidas experimentalmente por Sá (2004) no esgoto afluyente a ETE-UFES (TABELA 18), e os parâmetros de projeto, operacionais, meteorológicos, físico-químicos e biológicos (TABELA 19), foram usados como *input* ao modelo; estimando assim a concentração e as taxas de remoção e emissão de H₂S em cada unidade da ETE-UFES, bem como a contribuição de cada mecanismo de remoção, como pode ser visto na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados estimados a partir do modelo de emissão calibrado.

RESULTADOS ESTIMADOS PELO MODELO DE EMISSÃO CALIBRADO		Unidades	Valores
C1	Concentração de H ₂ S estimada no esgoto efluente a EE (afluente a CA)	mg L ⁻¹	7,89
C2	Concentração de H ₂ S estimada no esgoto efluente a CA (afluente ao UASB)	mg L ⁻¹	7,64
C3	Concentração de H ₂ S estimada no esgoto efluente ao UASB (afluente a CDV)	mg L ⁻¹	6,40
C4	Concentração de H ₂ S estimada no esgoto efluente a CDV (afluente ao BF)	mg L ⁻¹	6,32
C5	Concentração do H ₂ S estimada no esgoto efluente ao BF (C5=C _{ee})	mg L ⁻¹	0,45
REM_{EE}	Taxa de remoção de H ₂ S estimada na EE	µg s ⁻¹	14,72
REM_{CA}	Taxa de remoção de H ₂ S estimada na CA	µg s ⁻¹	0,47
REM_{UASB}	Taxa de remoção de H ₂ S estimada no UASB	µg s ⁻¹	15,26
REM_{CDV}	Taxa de remoção de H ₂ S estimada na CDV	µg s ⁻¹	0,91
REM_{BF}	Taxa de remoção de H ₂ S estimada no BF	µg s ⁻¹	68,64
CONTR_{EE}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S na EE (volatilização devido à queda d'água)	%	100,00

Tabela 20 - Continuação.

CONTR_{CA2}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S na CA (volatilização devido à superfície quiescente)	%	59,64
CONTR_{CA3}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S na CA (volatilização devido ao vertedor circular)	%	40,36
CONTR_{UASB4}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no UASB (volatilização devido ao vertedor circular)	%	3,03
CONTR_{UASB5}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no UASB (volatilização devido à superfície quiescente)	%	95,58
CONTR_{UASB6}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no UASB (volatilização devido ao vertedor quadrado)	%	1,39
CONTR_{CDV7}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S na CDV (volatilização devido à superfície quiescente)	%	62,85
CONTR_{CDV8}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S na CDV (volatilização devido ao vertedor circular)	%	37,15
CONTR_{BFVOL}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no BF (volatilização devido à superfície quiescente)	%	0,70
CONTR_{BFSTR}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no BF (devido ao <i>stripping</i>)	%	1,84
CONTR_{BFBIO}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no BF (devido à biodegradação)	%	75,50
CONTR_{BFOXI}	Estimativa da contribuição da remoção de H ₂ S no BF (devido à oxidação química)	%	21,96
EMIS_{EE}	Taxa de emissão de H ₂ S estimada na EE	µg s ⁻¹	1110,68
EMIS_{CA}	Taxa de emissão de H ₂ S estimada na CA	µg s ⁻¹	109,64
EMIS_{UASB}	Taxa de emissão de H ₂ S estimada no UASB	µg s ⁻¹	1306,77
EMIS_{CDV}	Taxa de emissão de H ₂ S estimada na CDV	µg s ⁻¹	77,85
EMIS_{BF}	Taxa de emissão de H ₂ S estimada no BF	µg s ⁻¹	148,44

O modelo de emissão avaliado simulou computacionalmente todos os processos de tratamento de odores (processos físico-químicos e biológicos) que ocorrem nas diferentes unidades da ETE compacta da UFES. Na EE, o modelo simula através de equações empíricas a remoção e a emissão de H₂S devido ao mecanismo de volatilização, que ocorre com a queda do esgoto afluyente na superfície líquida dessa unidade de tratamento. Em seguida, na CA, o modelo estima a remoção e a emissão de H₂S também devido ao mecanismo de volatilização, sendo que, dessa vez o modelo simula a remoção e conseqüentemente a emissão devido à passagem do vento pela superfície do esgoto exposto à atmosfera, e também devido à passagem do esgoto por um vertedor. Depois da CA o esgoto segue para o reator UASB, onde o modelo simula através de equações empíricas a remoção e a emissão de H₂S devido à volatilização, que acontece devido à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta a atmosfera e pelo fluxo de esgoto por vertedores circulares e quadrados. Do reator UASB, o fluxo de esgoto segue para a CDV, onde o modelo de emissão simula empiricamente a remoção e a emissão de H₂S devido ao mecanismo de volatilização, que acontece devido à

passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera e também devido ao fluxo de esgoto por um vertedor. Depois da CDV o esgoto escoava para a unidade BF, onde o modelo simula a remoção de H_2S através dos mecanismos de volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química, sendo a emissão simulada empiricamente pelos mecanismos de volatilização e *stripping*.

À medida que o esgoto flui pelas unidades de tratamento, o modelo de emissão estima a concentração de H_2S na saída de cada unidade, concentração essa que vai reduzindo à medida que o esgoto passa por cada uma das unidades de tratamento. Equações empíricas contidas no modelo de emissão também estimam, em cada unidade de tratamento, a contribuição dos mecanismos de remoção presentes na unidade por onde o esgoto flui.

A Figura 36 apresenta os locais da ETE-UFES onde as concentrações de H_2S foram medidas (C_{ma} e C_{me}) por Sá (2004) e estimadas pelo modelo de emissão (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5). De acordo com a figura abaixo, Sá (2004) mediu a concentração de H_2S nos seguintes pontos:

- Ponto 1: Medição da concentração de H_2S no esgoto afluente a EE (C_{ma});
- Ponto 2: Medição da concentração de H_2S no esgoto efluente a EE (C_{me}) e afluente a CA (C_{ma}), que são iguais;
- Ponto 3: Medição da concentração de H_2S no esgoto efluente a CA (C_{me}) e afluente ao reator UASB (C_{ma}), que são iguais;
- Ponto 4: Medição da concentração de H_2S no esgoto efluente ao reator UASB (C_{me}) e afluente a CDV (C_{ma}), que são iguais;
- Ponto 5: Nesse ponto a concentração de H_2S não pode ser medida devido ao fluxograma da ETE-UFES;
- Ponto 6: Medição da concentração de H_2S no esgoto efluente ao BF (C_{me}).

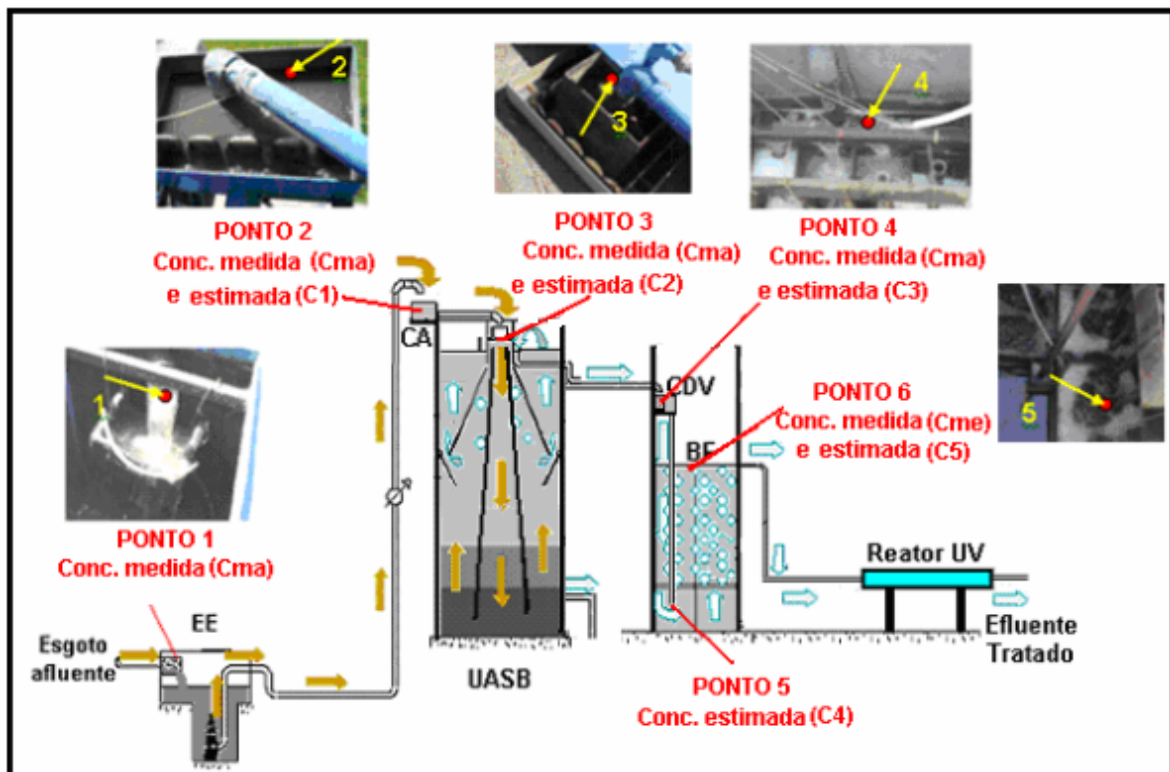


Figura 36 - Esquema que demonstra todas as unidades da ETE-UFES e os respectivos locais de onde as concentrações de H_2S foram medidas e estimadas pelo modelo de emissão.

Diferentes gráficos foram gerados em função dos resultados estimados pelo modelo de emissão depois de calibrado, sendo também comparados com os resultados estimados pelo modelo antes da calibração (LOPES, 2005).

Estimativa da concentração do H_2S

O modelo de emissão calibrado estimou a concentração de H_2S no efluente das unidades EE, CA, UASB, CDV e BF (C1, C2, C3, C4 e C5, respectivamente), como pode ser visto na Tabela 20 e nas Figuras 37 e 38.

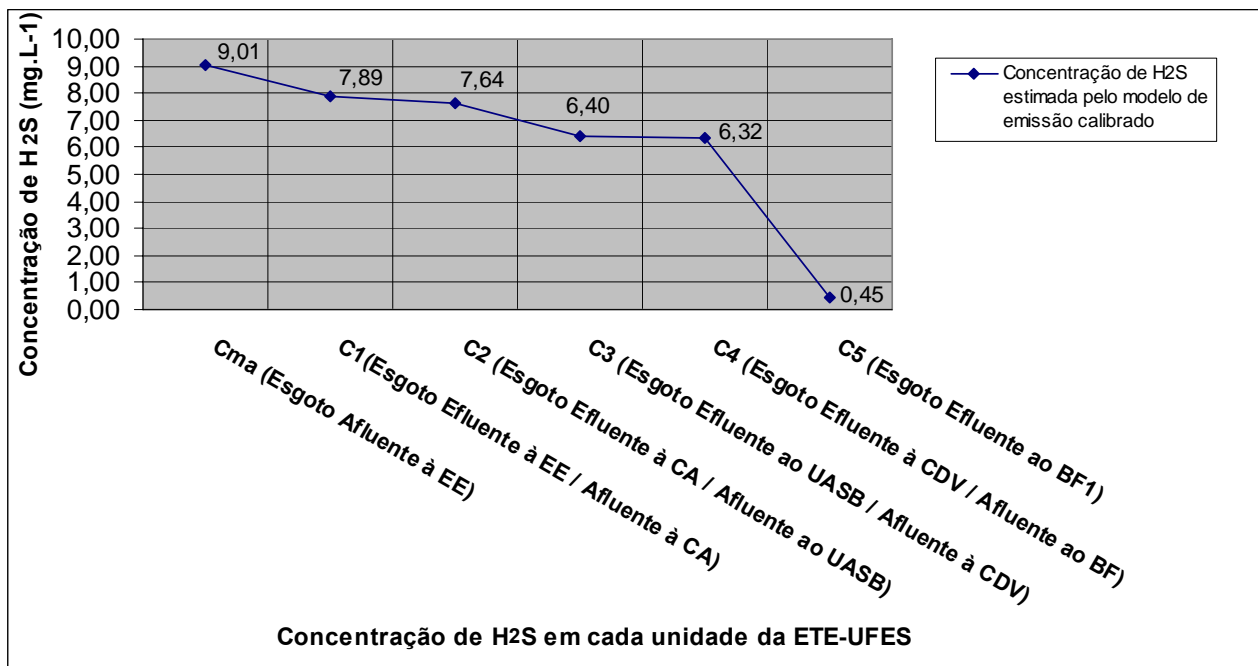


Figura 37 - Concentração de H₂S medida no afluente da EE e estimada no afluente das unidades CA, UASB, CDV, BF e efluente da unidade BF.

De acordo com a Figura 37, com a média entre as concentrações de H₂S medidas no esgoto afluente a EE da ETE-UFES (C_{ma}=9,01 - TABELA 18), o modelo de emissão estimou a concentração de H₂S no efluente dessa unidade (C₁=7,89), que é igual a estimativa da concentração de H₂S no afluente da CA. De maneira análoga, com a média entre as concentrações medidas no afluente da CA (C_{ma}=7,75 - TABELA 18), o modelo de emissão também estimou a concentração de H₂S no efluente dessa unidade de tratamento (C₂=7,64), que é igual a estimativa da concentração de H₂S no afluente do UASB. O modelo de emissão seguiu esse procedimento até que a concentração de H₂S seja estimada no efluente da unidade BF (C₅=0,45), ou seja, o efluente da ETE compacta da UFES.

A Figura 38 demonstra a comparação entre as concentrações estimadas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração. Nesta figura também foram plotadas as concentrações medidas por Sá (2004) no afluente/efluente de cada unidade da ETE-UFES (TABELA 18). Devido ao fluxograma da estação compacta de tratamento de esgoto da UFES, Sá (2004) não pode medir a concentração de H₂S no afluente da unidade BF (efluente da unidade CDV), e por isso a Figura 38 não contém os 5 (cinco) pontos apresentados na Figura 37.

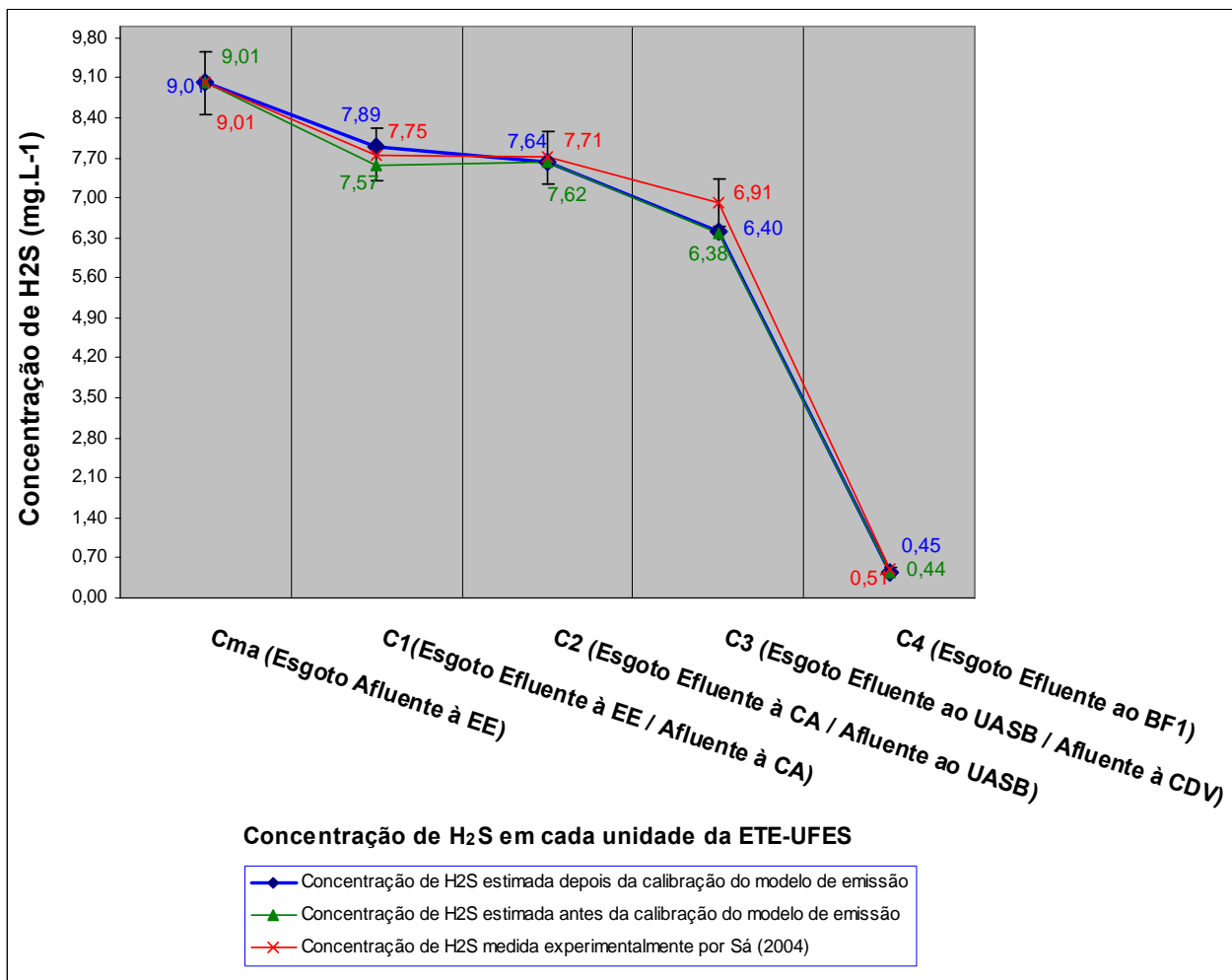


Figura 38 - Relação entre as concentrações do H₂S medidas e estimadas antes e depois da calibração do modelo de emissão.

De acordo com a Figura 38, antes do modelo de emissão ser calibrado, as estimativas da concentração de H₂S já estavam dentro do IC de 95% para a média das concentrações medidas por Sá (2004). Entretanto, depois que o modelo foi calibrado, as estimativas se aproximaram ainda mais das concentrações medidas no esgoto que flui pelas unidades da ETE-UFES, revelando dessa forma a eficiência da calibração via AG e a acurácia do modelo de emissão em estimar as concentrações do H₂S. Com isso, as concentrações de H₂S estimadas nas unidades estação elevatória (EE), caixa de areia (CA), reator UASB e biofiltro aerado submerso (BF), aproximaram-se das concentrações medidas por Sá (2004), comparando com as concentrações estimadas antes da calibração do modelo de emissão, em 0.51%, 0.25%, 0.29% e 1.96%, respectivamente.

Estimativa da taxa de remoção do H₂S

O modelo de emissão calibrado estimou a taxa de remoção de H₂S em cada unidade da ETE compacta da UFES, como pode ser visto na Tabela 20 e na Figura 39. Nesta mesma figura estão alocadas as taxas de remoção estimadas pelo modelo antes da calibração, sendo possível então compará-las.

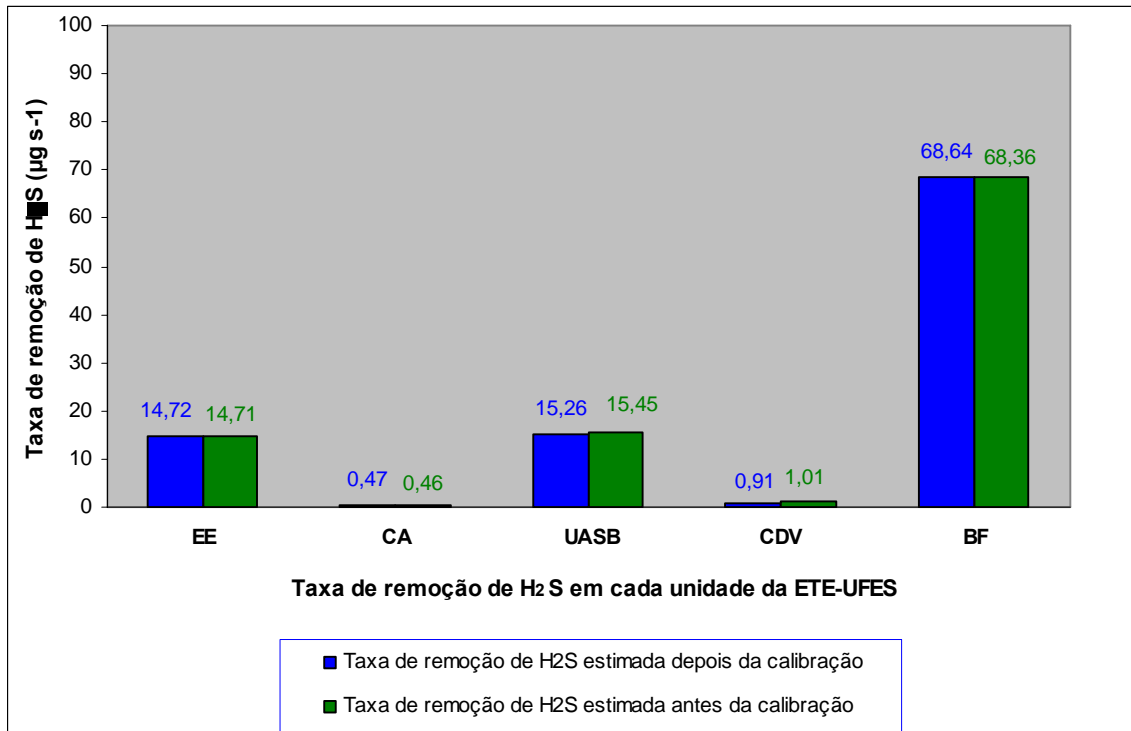


Figura 39 - Relação entre as taxas de remoção de H₂S estimadas antes e depois da calibração do modelo de emissão.

A partir da Figura 39 tem-se que as taxas de remoção de H₂S, estimadas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração, apresentam uma insignificante diferença na EE e uma diferença de 2.2% na CA. Avaliando esses resultados conclui-se que a reestimação dos parâmetros k_G/k_{LI} (que antes da calibração era igual a 1,75 e depois passou a ser igual a 1,30 - diminuiu 25.7%) e n (que antes da calibração era igual a 0,6 e depois passou a ser igual a 1,0 - aumentou 66.6%), não influenciou estatisticamente (EE) e influenciou pouco (CA) no resultado das equações que simulam os fenômenos físico-químicos atuantes nas unidades EE e CA (volatilização devido (i) ao fluxo de esgoto em queda livre - EE, (ii) à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera e (iii) ao fluxo de esgoto pelo vertedor - CA), visto que o modelo de emissão avaliado utiliza essas equações para estimar as taxas de remoção de H₂S.

Para a unidade UASB, 1.2% é a diferença entre as taxas de remoção de H₂S estimadas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração; revelando então que a reestimação dos parâmetros k_G/k_{L2} (que antes da calibração era igual a 1,75 e depois passou a ser igual a 1,30 - diminuiu 25.7%) e n (que antes da calibração era igual a 0,6 e depois passou a ser igual a 1,0 - aumentou 66.6%), influenciou pouco na nova estimativa da taxa de remoção de H₂S para o reator UASB. Com base no resultado supracitado pode-se dizer que os parâmetros reestimados k_G/k_{L2} e n influenciaram pouco no resultado das equações que simulam os fenômenos físico-químicos atuantes na unidade UASB (volatilização devido (i) à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera e (iii) ao fluxo de esgoto pelos vertedores circular e quadrado), visto que o modelo de emissão avaliado estima a taxa remoção de H₂S a partir dessas equações.

Na unidade CDV a estimativa das taxas de remoção de H₂S, geradas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração, apresentam uma diferença de 9.9%, sendo essa diferença influenciada pelos parâmetros k_G/k_{L2} (que antes da calibração era igual a 1,75 e depois passou a ser igual a 1,3 - diminuiu 25.7%) e n (que antes da calibração era igual a 0,6 e depois passou a ser igual a 1,0 - aumentou 66.6%). A partir desse resultado conclui-se que a reestimação desses parâmetros influenciou consideravelmente no resultado das equações que simulam os fenômenos físico-químicos atuantes na unidade CDV (volatilização devido (i) à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera e (ii) ao fluxo de esgoto pelo vertedor), visto que o modelo de emissão utiliza essas equações para estimar as taxas de remoção de H₂S.

Em relação a unidade BF, onde antes da calibração o modelo de emissão já estimava a taxa de remoção dentro do IC de 95% (LOPES, 2005), 0.4% é a insignificante diferença entre as taxas de remoção de H₂S estimadas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração. Como essa unidade de tratamento é influenciada pelos parâmetros k_G/k_{L3} (que antes da calibração era igual a 2,9 e depois passou a ser igual a 2,2 - diminuiu 24.1%), n (que antes da calibração era igual a 0,6 e depois passou a ser igual a 1,0 - aumentou 66.6%) e K_{BIO} (que antes da calibração era igual a 0,3768 e depois continuou com o mesmo valor), pode-se dizer que a reestimação desses parâmetros influenciou muito pouco no resultado das equações que simulam os fenômenos físico-químicos e biológicos atuantes na unidade BF (volatilização devido à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera, *stripping* devido às bolhas de ar difundidas na massa de esgoto e

biodegradação devido ao biofilme de microorganismos fixados num meio suporte), visto que o modelo de emissão avaliado estima a taxa remoção de H₂S a partir dessas equações. Cabe ressaltar que nenhum dos parâmetros reestimados têm relação com o fenômeno físico-químico da oxidação química, também atuante na unidade BF.

Estimativa de contribuição dos mecanismos de remoção

Com a calibração do modelo de emissão, a contribuição dos mecanismos de remoção de H₂S (R_v , R_s , R_{BIO} , R_{OX}) foi estimada nas diferentes unidades de tratamento da ETE-UFES, como pode ser visto na Tabela 20 e na Figura 40.

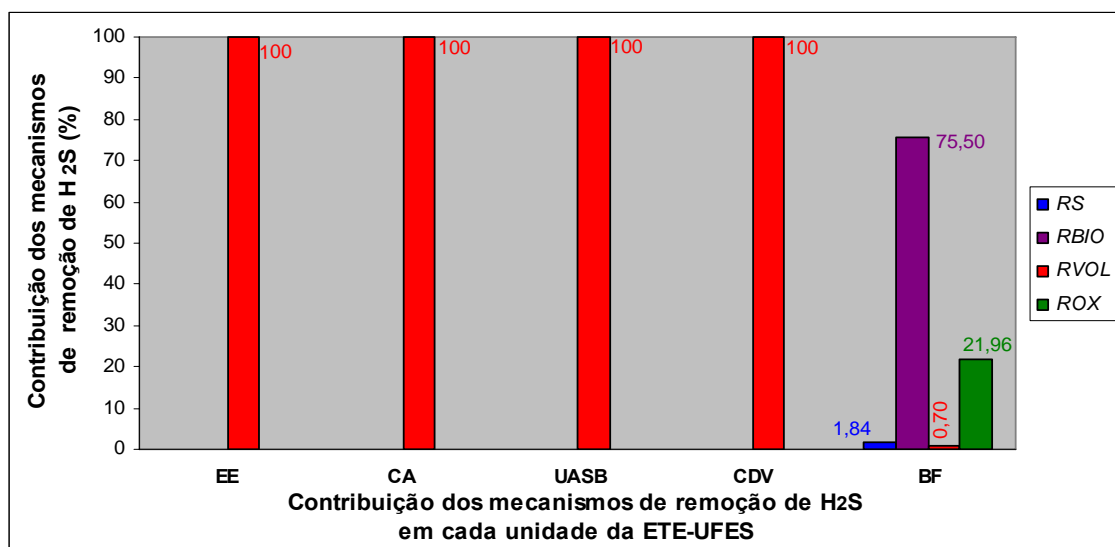


Figura 40 - Estimativa da contribuição dos mecanismos de remoção de H₂S em cada unidade da ETE-UFES.

Após a calibração, o modelo de emissão estimou a contribuição de cada mecanismo de remoção atuante nas diferentes unidades da ETE-UFES, sendo que a unidade BF contempla a remoção de H₂S por volatilização (R_v), *stripping* (R_s), biodegradação (R_{BIO}) e oxidação química (R_{OX}). Nas outras unidades (EE, CA, UASB, BF) a remoção acontece somente devido à volatilização.

Como foi constatado que o BF é a unidade de tratamento responsável pela maior taxa de remoção de H₂S (FIGURA 39), a Figura 41 apresenta a contribuição de cada mecanismo de remoção atuante nessa unidade. Essa figura também compara as estimativas de contribuição antes e depois da calibração do modelo de emissão, onde o mecanismo de biodegradação foi responsável pela maior taxa de remoção de H₂S,

seguido pelo mecanismo de oxidação química, depois pelo *stripping* e por último pelo mecanismo de volatilização.

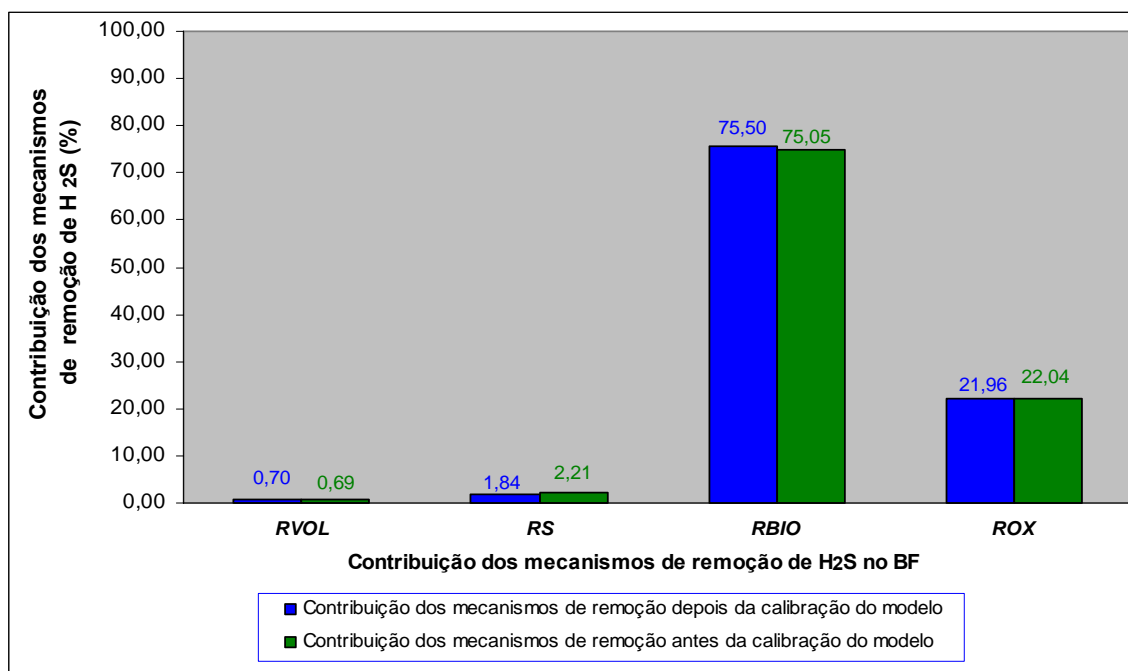


Figura 41 - Contribuição dos mecanismos de remoção de H₂S, estimados no BF pelo modelo de emissão, considerando os mecanismos de volatilização, *stripping*, biodegradação e oxidação química.

De acordo com a Figura 41, as estimativas da contribuição de alguns mecanismos de remoção de H₂S (R_V , R_{BIO} , R_{OX}), geradas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração, apresentam uma diferença pouco significativa (menores que 2%). Em relação ao mecanismo de *stripping* (R_S), as contribuições estimadas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração apresentam uma diferença de 16.7%, sendo essa diferença influenciada pelos parâmetros reestimados k_G/k_{L3} e n , ambos alocados na equação empírica responsável por simular o mecanismo de *stripping*, um dos fenômenos físico-químicos atuante no BF.

Na unidade BF, para os mecanismos de volatilização (a volatilização na unidade BF é devido à superfície quiescente) e oxidação química, a diferença pouco significativa não está relacionada aos parâmetros reestimados, visto que esses parâmetros não estão alocados nas equações empíricas responsáveis por simular esses mecanismos de remoção. Para o mecanismo de biodegradação, a diferença menor que 2% não está relacionada a reestimação do parâmetro K_{BIO} (alocado na equação empírica responsável

por simular o fenômeno biológico da biodegradação), já que esse parâmetro apresenta o mesmo valor antes e depois da calibração.

Estimativa da taxa de emissão do H₂S

A taxa de emissão de H₂S em cada unidade da ETE-UFES foi estimada pelo modelo de emissão calibrado, como pode ser visto na Tabela 20 e na Figura 42. As taxas de emissão estimadas pelo modelo antes da calibração também estão plotadas nesta mesma figura, sendo possível compará-las com as taxas de emissão estimadas depois da calibração do modelo de emissão avaliado.

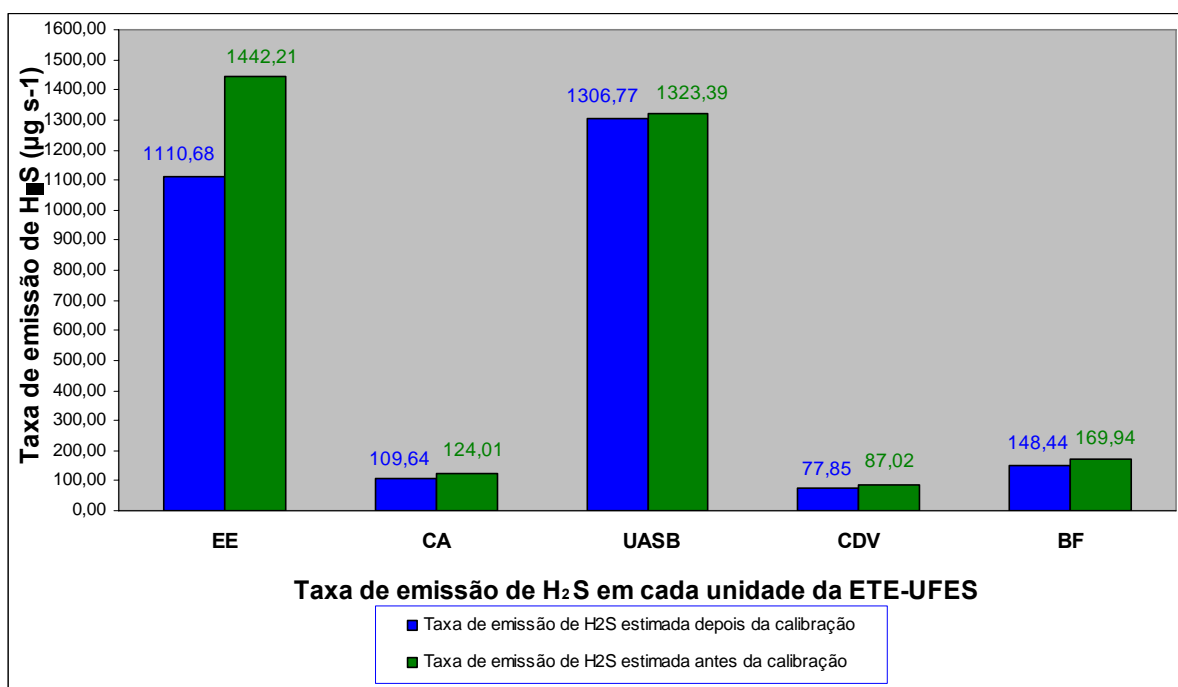


Figura 42 - - Relação entre as taxas de emissão de H₂S estimadas antes e depois da calibração do modelo.

A partir da Figura 42 tem-se que a estimativa das taxas de emissão de H₂S, geradas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração, apresentam uma diferença de 23% na EE e 11.6% na CA, sendo influenciadas pelos parâmetros reestimados k_G/k_{L1} e n , ambos relacionados ao mecanismo de volatilização atuante na EE (volatilização devido ao fluxo de esgoto em queda livre) e CA (volatilização devido ao fluxo de esgoto pelo vertedor).

Na unidade UASB, 1.2% é a diferença entre as taxas de emissão de H₂S estimadas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração, revelando dessa forma que os

parâmetros reestimados k_G/k_{L2} e n influenciaram pouco na nova estimativa da taxa de emissão para o reator UASB.

Em relação a CDV, as taxas de emissão de H_2S estimadas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração apresentam uma diferença de 10.5%. Avaliando o resultado supracitado pode-se concluir que a reestimação dos parâmetros k_G/k_{L2} e n influenciou consideravelmente no resultado das equações que simulam os fenômenos físico-químicos atuantes nessa unidade de tratamento (volatilização devido (i) à passagem do vento pela superfície do esgoto exposta à atmosfera e (ii) ao fluxo de esgoto pelo vertedor), visto que o modelo de emissão avaliado estima a taxa remoção de H_2S a partir dessas equações.

Na unidade BF a estimativa das taxas de emissão de H_2S , geradas pelo modelo de emissão antes e depois da calibração, apresentam uma diferença de 12.6%, sendo essa diferença influenciada pelos parâmetros reestimados k_G/k_{L3} e n , ambos alocados na equação empírica que simula no BF o mecanismo de *stripping*. Em relação ao parâmetro reestimado K_{BIO} , que no BF está ligado ao mecanismo de biodegradação (microorganismos degradam H_2S não o emitindo à atmosfera), ele não influencia a taxa de emissão.

Como a calibração do modelo de emissão foi efetuada somente com os dados da concentração de H_2S na fase líquida (erro quadrático médio ($RMS(t)$) entre as concentrações de H_2S medidas experimentalmente e estimadas pelo modelo não calibrado), pode-se dizer que o modelo depois de calibrado não estimou de forma acurada as taxas de emissão nas unidades da ETE-UFES. Para que as taxas de emissão sejam estimadas acuradamente, é necessário que a calibração seja efetuada também com o cálculo do erro quadrático médio entre as taxas de emissão de H_2S medidas experimentalmente (a partir da concentração de H_2S medida na fase gasosa) e estimadas pelo modelo de emissão, onde o índice de aptidão (*fitness*) será obtido a partir de uma função de aptidão (função objetivo) que deverá relacionar simultaneamente o cálculo do erro quadrático médio entre as concentrações medidas e estimadas ($RMS_1(t)$), e o cálculo do erro quadrático médio entre as taxas de emissão medidas e estimadas ($RMS_2(t)$).

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 CONCLUSÕES

Ao longo dessa dissertação procurou-se estudar mais profundamente ao modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) e o método de calibração adotado. Para tanto, buscou-se enfatizar a importância da validação e calibração dos modelos de emissão e, em seguida, identificar o algoritmo genético como o melhor entre os métodos de calibração encontrados na literatura.

Com o objetivo de calibrar o modelo de emissão responsável por estimar a concentração e as taxas de remoção e emissão de H₂S em cada unidade de uma ETE do tipo compacta, modelo esse avaliado por Lopes (2005), o método de calibração adotado foi o algoritmo genético, onde este reestimou 5 (cinco) parâmetros associados às equações empíricas do modelo (k_G/k_{L1} , k_G/k_{L2} , k_G/k_{L3} , n , K_{BIO}).

O algoritmo genético (AG) implementado paralelamente ao modelo de emissão, calcula o erro quadrático médio ($RMS(t)$) entre as concentrações medidas por Sá (2004) e as concentrações estimadas pelo modelo de emissão, resultando com isso num índice de aptidão (*fitness*) que representa o quão bom cada indivíduo é para a calibração, sendo que a função de aptidão (função objetivo) dessa pesquisa busca o menor índice de aptidão.

Com a simulação via AG de diferentes tipos e taxas de cruzamento e mutação, pode-se concluir que as considerações adotadas em cada simulação apresentaram uma diferença pouco significativa em relação à média entre os índices de aptidão. Com isso, a simulação que apresentou o menor índice de aptidão (cruzamento *uniforme*, a uma taxa de 100%; mutação *simple_random*, a uma taxa de 4%) foi usada pelo algoritmo genético para calibrar o modelo de emissão.

Para verificar a influência do número de medições no resultado do índice de aptidão, o método de *cross-validation* (STONE, 1974 e 1978) foi utilizado. Todas as

concentrações de H₂S medidas por Sá (2004), num total de 16 (dezesesseis) medições, poderiam ser usadas pelo AG para calibrar o modelo de emissão, entretanto, Sá (2004) e Lopes (2005) recomendam que se considere apenas as medições confiáveis, disponíveis e que levam em conta o TDH de 8 (oito) horas, representando mais fielmente a realidade. Após a realização dos testes, como o resultado dos índices de aptidão ficaram significativamente dispersos em relação à média, pode-se dizer que o número de medições utilizadas foram poucas.

Após a implementação do resultado das simulações, o AG buscou o melhor valor para cada um dos parâmetros associados às equações empíricas do modelo de emissão avaliado por Lopes (2005), valores esses que resultaram no menor índice de aptidão, ou seja, na calibração do modelo de emissão em estudo. O resultado dos parâmetros reestimados foram: $k_G/k_{LI}=1,3$; $k_G/k_{LI}=1,3$; $k_G/k_{L3}=2,2$; $n=1,0$; $K_{BIO}=0,3768$.

Tendo como *input* o valor dos parâmetros reestimados pelo AG e a média entre 7 (sete) concentrações medidas por Sá (2004), além dos parâmetros operacionais, meteorológicos, físico-químicos e biológicos, o modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) estimou em cada unidade de tratamento da ETE compacta da UFES os seguintes resultados: (i) concentração de H₂S; (ii) taxas de remoção de H₂S; (iii) taxas de emissão de H₂S; e (iv) contribuição de cada um dos mecanismos de remoção.

Como resultado dessa pesquisa, o modelo de emissão calibrado estimou que a concentração de H₂S reduz a medida que a massa de esgoto escoar pelas diferentes unidades de tratamento. Também foi verificado que as concentrações estimadas antes e depois da calibração estavam dentro do intervalo de confiança (IC) de 95% para a média das concentrações medidas experimentalmente por Sá (2004). Entretanto, após a calibração do modelo, às estimativas da concentração em todas as unidades da ETE-UFES se aproximaram ainda mais das medições. Dessa maneira, fica evidente a eficiência da calibração via AG, tornando o modelo de emissão acurado em relação à estimativa da concentração de H₂S em ETE do tipo compacta.

Em relação as taxas de remoção de H₂S nas unidades da ETE-UFES, após a calibração o modelo de emissão estimou nas unidades EE e CA taxas de remoção insignificamente maiores, sendo então pouco influenciadas pelos parâmetros

reestimados k_G/k_{L1} e n . Em relação a unidade UASB, após a calibração a taxa de remoção ficou insignificamente menor, revelando então que os parâmetros reestimados k_G/k_{L2} e n influenciaram pouco na nova estimativa da taxa de remoção. Já na unidade CDV, após a calibração o modelo de emissão estimou uma taxa de remoção 9.9% menor, sendo essa diferença influenciada pelos parâmetros k_G/k_{L2} e n . Para a unidade BF, a taxa de remoção foi 0.4% maior, demonstrando assim que o valor dos parâmetros k_G/k_{L3} , n e K_{BIO} , relacionados aos mecanismos de *stripping* (k_G/k_{L3} , n) e biodegradação (K_{BIO}), influenciaram muito pouco nessa estimativa.

Para as taxas de emissão de H₂S, o modelo de emissão depois de calibrado estimou uma taxa emissão 23% menor na EE e 11.6% menor na CA, revelando com isso que os parâmetros reestimados k_G/k_{L1} e n influenciaram consideravelmente nessa nova estimativa. Na unidade UASB a taxa de emissão foi 1.2% menor, demonstrando assim que os parâmetros reestimados k_G/k_{L2} e n influenciaram pouco na nova estimativa da taxa de emissão. Em relação a unidade CDV, após a calibração o modelo de emissão estimou uma taxa de remoção 10.5% menor, sendo essa diferença influenciada pelos parâmetros k_G/k_{L2} e n . Tem-se na unidade BF que, após a calibração, a taxa de emissão de H₂S foi 12.6% menor, sendo então influenciada pelos parâmetros reestimados k_G/k_{L3} e n , que nessa unidade estão relacionados apenas ao mecanismo de *stripping*.

Outro resultado constatado foi a necessidade de se calibrar o modelo de emissão também com as medições na fase gasosa, pois o modelo foi calibrado somente com as medições da concentração de H₂S na fase líquida. Dessa maneira, a função de aptidão deverá relacionar simultaneamente: (i) o cálculo do erro quadrático médio entre as concentrações de H₂S medidas na fase líquida e estimadas pelo modelo ($RMS_1(t)$); e (ii) o cálculo do erro quadrático médio entre as taxas de emissão de H₂S medidas na fase gasosa e estimadas pelo modelo de emissão ($RMS_2(t)$).

Para finalizar, tem-se como resultado qualitativo dessa pesquisa a aquisição de novos conhecimentos na área de emissão e controle de gases odorantes provenientes de ETE do tipo compacta. Além disso, espera-se que a mesma sirva como base para aqueles interessados em conhecer os algoritmos genéticos e suas aplicações.

6.2 RECOMENDAÇÕES

- Realizar um maior número de medições da concentração de H₂S na fase líquida;
- Realizar campanhas de monitoramento da concentração de H₂S usando amostras compostas de esgoto, que consiste em coletar alíquotas de esgoto em período pré-fixado durante um certo intervalo de tempo, misturando-as em seguida para analisá-las quimicamente. Acredita-se que, dessa forma, as interferências de variáveis externas como a ocorrência de chuva, horário da campanha, temperatura, etc., seriam minimizadas e a concentração de H₂S atingiria um comportamento bem próximo da distribuição normal, por se tratar de uma variável aleatória. Dessa forma, aumentar-se-ia a confiabilidade dos resultados obtidos para a concentração e taxas de remoção e emissão de H₂S medidas e estimadas nas unidades de tratamento da ETE compacta da UFES (SÁ, 2004);
- Realizar campanhas de monitoramento da concentração de H₂S na fase gasosa da ETE-UFES (usada no cálculo da taxa de emissão em cada unidade), sendo medidas no mesmo momento das medições na fase líquida. Essas medições devem ser quantificadas pelo método de amostragem direta (baseado na câmara de fluxo), permitindo então comparar as taxas de emissão medidas com as taxas de emissão estimadas pelo modelo de emissão calibrado.
- Coletar amostras de esgoto na saída da CDV (esgoto afluente ao BF - PONTO 5) e monitorar a concentração de H₂S;
- Implementar no modelo de emissão adaptado por Lopes (2005) equações empíricas que estimam a taxa de geração de H₂S em reatores UASB, baseado nas pesquisas realizadas por Subtil (2007);
- Calibrar o modelo de emissão também com as taxas de emissão de H₂S medidas experimentalmente nas unidades da ETE-UFES;
- Avaliar outras simulações para o algoritmo genético;
- A partir de um maior número de medições, avaliar outros testes para o algoritmo genético;

- Avaliar o impacto causado pelo H_2S emitidos a partir da ETE-UFES, através de modelos matemáticos que estimam a dispersão atmosférica de gases odorante, gerando então gráficos que apresentam isolinhas da concentração do H_2S emitido.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [AFNOR] ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. **Qualité de L'air. Mesurage de L'odeur D'une Atmosphère Gaseuze. Méthode Supraliminaire - (X 43-103)**. Paris, 1990^A.
- [AFNOR] ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. **Qualite de L'air Atmosphères Odorantes Methodes Prevelement - (X 43-103)**. Paris, 1990^B.
- ALLEN, E; WITHERSPOON, J; REGAN, M. **Using Dispersion Modeling Techniques to Predict Odor Impacts to Surrounding Communities from Wastewater Treatment Plants**. In: Air & Waste Management Association's 91st Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California, 1998.
- [APHA] AMERICAM PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. In: 19nd. ed., Washington, 1995.
- [ASTM] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standart Pratices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity - (E-675)**. U.S.A, 1997.
- ÁVILA, L. S. **Algoritmos Genéticos Aplicados na Otimização de Antenas Refletores**. In: Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- BAILLOD, C. R.; CRITTENDEN, J. C.; MIHELICIC, J. R.; ROGERS T. N.; GRADY JR., C. P. L. **Critical Evaluation of the State of Technologies for Predicting the Transport and Fate of Toxic Compounds in Wastewater Facilities**. In: Water Pollution Control Federation Research Foundation (Project 90-1), Alexandria, 1990.
- BASSANI, F. **Diagnóstico da Situação Atual do Sistema de Esgoto no Campos I da Universidade de Passo Fundo – RS: Parâmetros Iniciais para o Projeto de uma Estação de Tratamento Compacta**. In: Dissertação de Mestrado em Engenharia – Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2005.

- BELLI, F. P.; COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; CORAUCCI FILHO, B.; LISBOA, H. M. **Tratamento de Odores em Sistemas de Esgotos Sanitários.** In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios.** Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB2, cap. 08, pp. 455-490, Belo Horizonte, 2001.
- BENNETT, D. A.; ARMSTRONG, M. P.; WADE, G. A. **Agent Mediated Consensus-Building for Environmental Problems: A Genetic Algorithm Approach.** In: International Conference on Environmental Modeling and Geographic Information Systems, Santa Barbara, 1996. Disponível em: <http://www.ncgia.ucsb.edu/conf/SANTA_FE_CD-ROM/sf_papers/bennett_david/my_paper.html>. Acesso em: 01/04/2007.
- BICHARA, M. J. **Odores - Parte I, Aspectos Básicos.** In: Revista Meio ambiente Industrial, n.º 06, pp. 64-67, 1997.
- BITTON, G. **Wastewater Microbiology.** In: John Wiley & Sons, 3rd ed., 2005.
- BLICKLE, T. E THIELE, L. **A Comparison of Selection Schmes used in Genetic Algorithms.** In: Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Computer Engineering and Communication Networks Laboratory (TIK), Report 11, Zurich, 1995.
- BONANNI, E. A. **The Addition of Chemicals to Liquid to Control Odors .** In: RAFSON, H. J. (Ed.). **Odor and VOC Control Handbook.** Cap. 05, pp. 8.2-8.5, New York, 1998.
- BRADY, B.; BRUSH, S.; BURMARK, B.; CORBIN, M.; DEMAY, J.; DRABEK, J.; FIGUEROA-KAMINSKY, C.; HIBBARD, R.; KEEL, L.; NEWMAN, A.; OTTERSON, S.; PILIARIS, A.; SCHWEITERS, J. **Washington State Air Toxic Sources and Emission Estimation Methods.** In: Washington State Department of Ecology, 2nd ed., cap. 11, pp. 11.1-11.7, 1998. Disponível em: <<http://www.ecy.wa.gov/pubs/98207.pdf>>. Acesso em: 26/7/2006.
- BUISMAN, C.; IJSPEERT, P.; JANSSEN, A.; LETTINGA, G. **Kinetics of Chemical and Biological Sulphide Oxidation in Aqueous Solutions.** In: Water Research, vol. 24, n.º 05, pp. 667-671, 1989.
- CANTY-PAZ, E. & GOLDBERG, D. E. **Efficient Parallel Genetic Algorithms: Theory and Practice.** In: Technical Report, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1999.

- CARMO, JR.; GERCINA, N. R. **Otimização e Aplicação de Metodologias Para Análises Olfatométricas Integradas ao Saneamento Ambiental.** In: Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- CARRAND, G.; CAPON, B.; RASCONI, A. E.; BRENNER, R. **Elimination of Carbonaceous and Nitrogenous Pollutants by a Twin-Stage Fixed Growth Process.** In: *Water Science & Technology.*, vol. 22, n°. 1/2, pp. 261-272, 1989.
- CATARINA, S. A.; BACH, L. S. **Estudo do Efeito dos Parâmetros Genéticos Sobre a Solução Otimizada e Sobre o Tempo de Convergência em Algoritmos Genéticos com Codificações Binária e Real.** In: Curso de Ciência da Computação, Universidade do Oeste do Paraná, 2003.
- [CEN] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION. **Determination of Odour Concentration Measurement by Dynamic Olfactometry - [EN-13725].** Brussels, 1999.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios.** In: DESA/UFMG, pp. 246, Belo Horizonte, 1997.
- CORSI, R. L.; CARD, T. R. **Estimation of VOC Emissions Using the Baste Model.** In: *Environmental Progress*, vol. 10, n°. 04, pp. 290-299, 1991.
- CORSI, R. L.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D. **A Modeling Approach for VOC Emissions from Sewers.** In: *Water Environment Research*, vol. 64, n°. 05, pp. 734-741, 1992.
- CORSI, R. L.; QUIGLEY, C. J. **VOC Emissions from Sewer Junction Boxes and Drop Structures: Estimation Methods and Experimental Results.** In: *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 46, n°. 03, pp. 224-233, 1996.
- CORSI, R. L.; OLSON, D. A. **Emission Models.** In: RAFSON, H. J. (Ed.). **Odor and VOC Control Handbook.** Cap. 05, pp. 5.11-5.25, New York, 1998.
- DANCKWERTS, P. V. **Significance of Liquid-film Coefficients in Gas Absorption.** In: *Industry Engineer Chemistry*, 1951.
- DARWIN, C. **On the Origin of Species by Means of Natural Selection.** In: John Murray, London, 1859.
- DARWIN, C. **The Descent of Man and Selection in Relation to Sex.** In: Modern Library Edition, New York, 1871.

- [DEFRA] DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS. **Consultation on the draft Code of Practice and Local Authority Guide on Odour Nuisance from Sewage Treatment Works**. Londres, 2004.
- DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; HEIREMAN, B. **The Air/Water Exchange of Volatile Organic Compounds from Waters in the Transient and Turbulent Regime**. In: *Water Research*, vol. 32, pp. 2160-2112, 1998.
- EASTERN RESEARCH GROUP. **Preferred and Alternative Methods for Estimating Air Emissions from Wastewater Collection and Treatment**. In: *Final Report*, vol. 02, cap. 05, pp. 511-512, 1997. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/eiip/techreport/volume02/ii05.pdf>>. Acesso em: 18/09/2006.
- FERRO, A. R.; PINCINCE, A. B. **Comparison of Computer Programs for Estimating Emissions of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment Facilities**. In: 69th Water Environment Federation's Technical Exhibition and Conference, Dallas, Texas, pp. 351-361, 1996^A.
- FERRO, A. R.; PINCINCE, A. B. **Estimating VOC Emissions from Primary Clarifiers**. *Water Environment & Technology*, vol. 08, n°. 06, pp. 47-52, 1996^B.
- FILHO, C. A. P.; POPPI, J. R. **Algoritmo Genético em Química**. In: *Química Nova*, vol. 22, cap. 03, 1999.
- FISCHER, M. M.; LEUNG, Y. **A Genetic-Algorithms Based Evolutionary Computational Neural Network for Modelling Spatial Interaction Data**. In: 38th Congress of European Regional Science Association, Vienna, 1998. Disponível em: <<http://www.ersa.org/ersaconfs/ersa98/papers/478.pdf>>. Acesso em: 01/03/2007.
- FISHER, R. A. **The Genetic Theory of Natural Selection**. In: 2nd ed, Dover, New York, 1958.
- FLETCHER, R. **Practical Methods of Optimization. Vol. 1: Unconstrained Optimization**. In: John Wiley & Sons, 1980.
- FRECHEN, F. B.; KÖSTER, W. **Odour Emission Capacity Wastewaters: Standardization of Measurements Method and Application**. In: *Water Science & Technology*, vol. 38, n°. 03, pp. 61-69, 1998.
- GIBERT, O.; PABLO, J.; CORTINA, J. L.; AYNORA, C. **Treatment of Acid Mine Drainage by Sulphate-Reducing Bacteria Using Permeable Reactive**

- Barriers: A Review From Laboratory to Fullscale Experiments.** In: Reviews in Environmental Science & Bio/Technology, vol. 01, pp. 327-333, 2002.
- GONÇALVES, R. F.; SAMMUT, F.; ROGALLA, F. **High Rate Biofilters - Simultaneous Phosphorus Precipitation and Nitrogen Removal.** In: Chemical Water and Wastewater Treatment II, Berlin Heidelberg, pp. 357-372, 1992. Disponível em <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabCarlos/Cap-4.pdf>> Acesso em 23/04/07.
- GONÇALVES, R. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; NETO, C. O. A.; SOBRINHO, P. A.; KATO, M. T.; COSTA, R. H. R.; AISSE, M. M., ZAIAT, M. **Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios por Reatores com Biofilme.** In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios.** Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB2), cap.04, pp. 171-278, Belo Horizonte, 2001.
- GONÇALVES, R. F. **Estações Compactas para Tratamento de Esgotos de Áreas Densamente Urbanizadas.** In: Prêmio Mercocidades de Ciência e Tecnologia, Vitória, 2002.
- GONÇALVES, R. F.; FILHO, B. C.; CHERNICHARO, C. A. L.; LAPOLLI, F. R.; AISSE, M. M.; PIVELI, R. P. **Desinfecção por Radiação Ultravioleta.** In: GONÇALVES, R. F. (Coord.). **Desinfecção de Efluentes Sanitários, Remoção de Organismos Patógenos e Substâncias Nocivas. Aplicações para fins Produtivos como Agricultura, Aqüicultura e Hidroponia.** Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB3), cap.06, pp. 249-253, Vitória, 2003.
- GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A. **Sewage Treatment Works Odour Measurement.** In: Water Science & Technology, vol. 41, nº. 06, pp. 33-40, 2000.
- GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A.; STUETZ, R. M. **Odour Measurements for Sewage Treatment Works.** In: Water Research, vol. 35, nº. 03, pp. 579-597, 2001^A.
- GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A. **Hydrogen Sulphide Measurement.** In: STUETZ, R.; FRECHEN, F. B. (Ed.). **Odours in Wastewater Treatment: Measurement, Modelling and Control.** Cap. 06, pp. 120-129, 2001^B.

- GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; COBB, J. **Development of an Odorant Emission Model for Sewage Treatment Works.** In: Water Science & Technology, vol. 44, n°. 09, pp. 181-188, 2001^C.
- GOLDBERG, D. E. **Genetic Algorithm in Search, Optimization and Machine Learning.** Addison-Wesley Publishing Company, 1989.
- GOLDBERG, D. E.; MILMAN, K.; TIDD, C. **Genetic Algorithms: A Bibliography.** In: Department of General Engineering, University of Illinois, Illigal Report n°. 92008, 1992.
- HANSEN, T. A. **Metabolism of Sulfate-Reducing Prokaryotes.** In: Antonie Van Leeuwenhoek, vol. 66, pp. 165-185, 1994.
- HAUPT, R. L. **Optimum Population Size and Mutation Rate for a Simple Real Genetic Algorithm that Optimizes Array Factors.** In: IEEE - Antennas and Propagation Society - International Symposium, vol. 02, pp. 1034–1037, Salt Lake City, USA, 2000.
- HIGBIE, R. **The Rate of Adsorption of a Pure Gas Into a Still Liquid During Short Periods of Exposure.** In: Transactions of the American Institution of Chemical Engineers, vol. 31, pp. 365-389, 1935.
- HOBSON, J. **The Odour Potential: A New Tool for Odour Management.** In: Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management, vol. 09, n°. 05, pp. 458-463, 1995.
- HOLLAND, J. H. **Adaptation in Natural and Artificial Systems.** In: Ann Arbor, University of Michigan Press, Michigan, 1975.
- HSIEH, C. C.; BABCOCK, R. W.; STENSTROM, M. K. **Estimating Emissions of 20 VOCS: Diffused Aeration.** In: Journal of Environmental Engineering - ASCE, vol. 119, n°. 06, pp. 1099-1118, 1993.
- HSIEH, C. C.; BABCOCK, R. W.; STENSTROM, M. K. **Estimating Semivolatile Organic Compound Emission Rates and Oxygen Transfer Coefficients in Diffused Aeration.** In: Water Environment Research, vol. 66, n°. 03, pp. 206-210, 1994.
- JASON D. J.; FRENZEL J. F. **Training Product Unit Neural Networks With Genetic Algorithms.** In: IEEE - Expert, vol. 01, n°. 01, pp. 26-33, 1993.
- JONES, D. L.; BURKLIN, C. E.; SEAMAN, J. C.; JONES, J. W.; CORSI, R. L. **Models to Estimate Volatile Organic Hazardous Air Pollutant Emissions**

- from Municipal Sewer Systems.** In: Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 46, n°. 07, pp. 657-666. 1996.
- KAYE, R.; JIANG, K. **Development of Odour Impact Criteria for Sewage Treatment Plants Using Odour Complaint History.** In: Water Science & Technology, vol. 41, n°. 06, pp. 57-64. 2000.
- KOYDON, S. **Contribution of Sulfate-Reducing Bactéria in Soil to Degradation and Retention of Cod And Sulfate.** In: Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieur von der Fakultät für Bauingenieur, Geound Umweltwissenschaften der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), 2004.
- LABOCHA, M.; CORSI, R. L.; ZYTNER, R. G. **Parameters Influencing Oxygen Uptake at Clarifier Weirs.** In: Water Environment Research, vol. 68, n°. 06, pp. 988-994, 1996.
- LACAMP, B.; HANSEN, F.; PENILLARD, P. E.; ROGALLA, F. **Wastewater Nutrient Removal with Advanced Biofilm Reactors.** In: Water Science & Technology, vol. 27, n°. 5/6, pp. 263-276, 1992.
- LACERDA, E. G. M.; CARVALHO, A. C. P. L. F. **Introdução aos Algoritmos Genéticos.** In: Congresso Nacional da Sociedade Brasileira de Computação, Rio de Janeiro, vol. 02, pp. 51-126, 1999.
- LANGENHOVE, H. V.; DE HEYDER, B. **Biotechnological Treatment of Sewage Odours.** In: STUETZ, R.; FRENCHEN, F. B. **Odours in Wastewater Treatment.** IWA Publishing, cap. 19, pp. 395-412, UK, 2001.
- LEE, Y. H.; MARVIN, A. C.; PORTER, S. J. **Genetic Algorithm Using Real Parameters for Array Antenna Design Optimization.** In: IEEE - High Frequency Postgraduate Student Colloquium, pp. 08-13, UK, 1999.
- LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. **Principles of Gas Absorption.** In: Industry Engineer Chemistry, 1924.
- LINDEN, D. S. **Using a Real Chromosome in a Genetic Algorithm for Wire Antenna Optimization.** In: IEEE - Antennas and Propagation Society - International Symposium, vol. 03, pp. 1704-1707, Canada, 1997.
- LOPES, E. S. **Modelagem Matemática da Emissão de Sulfeto de Hidrogênio em ETE Considerando os Mecanismos de Remoção por Biodegradação e Oxidação Química.** In: Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo, 2005.

- LORA, E. E. S. **Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. In: Editora Interciência, 2nd ed., Rio de Janeiro, 2002.
- LYRA, D. G. P. **Caracterização e Simulação das Emissões Atmosféricas de uma Estação de Tratamento de Efluentes**. In: Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia, 2001.
- MACKAY, D.; YEUN, A. T. K. **Mass-Transfer Coefficient Correlations for Volatilization of Organic Solutes from Water**. In: Environmental Science & Technology, vol. 17, n°. 04, pp. 211-217, 1983.
- MACINTYRE, A. J. **Ventilação Industrial e Controle da Poluição**. In: Editora Guanabara, 1990.
- MAGRIS, R. A.; PASSAMANI, F.; BINDA, F. P.; FERNANDES, L. L. **Utilização de Testes de Toxicidade com Embriões da Ostra *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) para Avaliação da Eficiência de uma Estação de Tratamento de Esgotos de Vitória (ES)**. In: Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, vol. 01, n°. 01, pp. 49-52, 2006.
- MAN, K. F.; TANG, K. S. & KWONG, S. **Genetic Algorithms: Concepts and Applications**. In: IEEE, - Transactions on Industrial Electronics, vol. 43, n°. 05, 1996.
- MATHEMATICAL OPTIMIZATION°. **Computational Science Education Project**. 1995. Disponível em <http://www.geocities.com/francorbusetti/GenMathOpt.pdf> Acesso em 27/06/07.
- MATTER-MÜLLER, C.; GUJER, W.; GIGER, W. **Transfer of Volatile Substances From Water to the Atmosphere**. In: Water Research, vol. 15, n°. 11, pp. 1271-1279, 1981.
- MATTHEWS, K. B.; CRAW, S.; MACKENZIE, S. E.; SIBBALD, A. R. **Applying Genetic Algorithms to Land Use Planning**. In: Workshop of the UK Planning and Scheduling Special Interest Group, 18nd ed., University of Salford, pp. 109-115, 1999.
- MATTHEWS, K. B.; CRAW, S.; ELDER, S.; SIBBALD, A. R. **Evaluating Multiobjective Land use Planning Tools Using Soft Systems Methods**. In:

- Workshop of the UK Planning and Scheduling Special Interest Group, 19nd ed., The Open University, pp. 109-120, 2000.
- McCARTY, P. L. **History and Overview of Anaerobic Digestion.** In: Second International Symposium on Anaerobic Digestion, 1981.
- MELCER, H.; BELL, J.; THOMPSON, D. **Predicting the Fate of Volatile Organic Compounds in Municipal Wastewater Treatment Plants.** In: Water Science & Technology, vol. 25, n°. 04-05, pp. 383-389, 1992.
- MELCER, H; BELL, J. P.; THOMPSON, D. J.; YENDT, C. M.; KEMP, J.; STEEL, P. **Modeling Volatile Organic Contaminants Fate in Wastewater Treatment Plants.** In: Journal of Environmental Engineering-ASCE, vol. 120, n°. 03, pp. 588-609, 1994.
- MENDEL, G. **Experiments on Plant Hybrids.** In: The Origin of Genetics: A Mendel Source Book, 1866.
- MESQUITA, A. L. S.; GUIMARÃES, F. A.; NEFUSSI, N. **Engenharia de Ventilação Industrial.** In: CETESB, São Paulo, 1988.
- METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse.** In: 3rd ed., Mc Graw-Hill, pp. 1334, New York, 1991.
- MIHELICIC, J. R.; BAILLOD, C. R.; CRITTENDEN, J. C.; ROGERS, T. N. **Estimation of VOC Emissions from Wastewater Facilities by Volatilization and Stripping.** In: Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 43, n°. 01, pp. 97-105, 1993.
- MORTIMER, R. G. **The Rates of Chemical Reactions.** In: Physical Chemistry, 2nd ed., cap. 12, pp. 401-423, New York, 2000.
- MUNZ, C.; ROBERTS, P. V. **Gas and Liquid-Phase Mass Transfer Resistances of Organic Compounds During Mechanical Surface Aeration.** In: Water Research, vol. 23, n°. 05, pp. 589-601, 1989.
- NAKASONE, H. **Study of Aeration at Weirs and Cascades.** In: Journal of Environmental Engineering, vol. 113, n°. 01, pp. 64-81, 1987.
- NAMKUNG, E.; RITTMANN, B. E. **Estimating Volatile Organic Compound Emissions from Publicly Owned Treatment Works.** In: Journal of the Water Pollution Control Federation, vol. 59, n°. 07, pp. 670-678, 1987.
- NICELL, J. A.; HORN, O. S.; NALLI, D. C. **Plasticizer Metabolites in the Environment.** In: Water Research, vol. 38, pp. 3693-3698, 2004.

- NISHIMURA, S.; YODA, M. **Removal of Hydrogen Sulfide from an Aerobic Biogás Using a Bio-Scrubber**. In: Water Science and Technology, vol. 36, nº. 06-07, pp. 349-356, 1997.
- OLIVEIRA, J. R. F. **O Uso de Algoritmos Genéticos na Decomposição Morfológica de Operadores Invariantes em Translação Aplicados a Imagens Digitais**. In: Tese de Doutorado em Computação Aplicada - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 1998.
- OPENSHAW, S.; OPENSHAW, C. **Artificial Intelligence in Geography**. West Sussex: John Wiley & Sons, 1997.
- PALAZZO, L. A. M. **Algoritmos para Computação Evolutiva**. In: Relatório Técnico: Grupo de Pesquisa em Inteligência Artificial da Universidade Católica de Pelotas, 1997.
- PAPPA, G. L. **Seleção de Atributos Usando Algoritmos Genéticos Multiobjetivos**. In: Dissertação de Mestrado em Informática Aplicada pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2002.
- PINCINCE, A. B. **Transfer of Oxygen and Emissions of Volatile Organic Compounds at Clarifier Weirs**. In: Research Journal of the Water Pollution Control Federation, vol. 63, nº. 02, pp. 114-119, 1991.
- POSTGATE, J. R. **The Sulphate Reducing Bacteria**. In: 2nd ed., University Press, Cambridge, UK, 1984.
- PUJOL, R.; CANLER, J. P. E.; IWEMA, A. **Biological Aerated Filters: An Attractive and Alternative Biological Process**. In: Water Science & Technology, vol. 26, nº. 3/4, pp. 693-702, 1992.
- RABUS, R.; HANSEN, T. WIDDEL, F. **Dissimilatory Sulfate and Sulfur-Reducing Prokaryotes**. In: DWORKIN, M.; FALKOW, E.; ROSEMBERG, K.; SCHLEIFER, H.; STACKEBRANDT, E. (Ed's.). The Prokaryotes: An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community, Springer-Verlag, New York, 2000. Disponível em <<http://141.150.157.117:8080/prokPUB/chaprender/jsp/showchap.jsp?chapnum=279>>. Acesso em 26/10/06.
- RAFSON, H. J. **Odor and VOC Control Handbook**. In: McGraw-Hill, New York, 1998.
- RAHMÉ, Z. G.; ZYTNER, R. G.; CORSI R.L.; MADANI-ISFAHANI, M. **Predicting Oxygen Uptake and VOC Emissions at Enclosed Drop**

- Structures.** In: Journal of Environmental Engineering-ASCE, vol. 123, n°. 01, pp. 47-53. 1997.
- ROBERTS, P. V.; DANDLIKER, P. G. **Mass Transfer of Volatile Organic Contaminants from Aqueous Solution to the Atmosphere during Surface Aeration.** In: Environmental Science & Technology, vol. 17, n°. 08, pp. 484-489, 1983.
- SANTOS, J. M., VALENTIM, E. G., REIS JUNIOR, N. C., GONCALVES, R. F., SA, L. M. **Avaliação de Metodologias Destinadas à Quantificação de Taxas de Remoção de Compostos Odorantes de Estações de Tratamento de Esgotos.** In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar, Canoas, 2003.
- SANTOS, J. M.; SÁ, L. M.; REIS JUNIOR, N. C.; GONCALVES, R. F.; SIQUEIRA, R. N. **Modelling Hydrogen Sulphide Emission in a WWTP with UASB Reactor Followed by Aerobic Biofilters.** In: Water Science & Technology, vol. 54, n°. 09, pp. 173-180, 2006.
- SÁ, M. L. **Avaliação de Metodologias para a Quantificação da Emissão de Sulfeto de Hidrogênio Proveniente de Estações de Tratamento de Esgotos.** In: Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo, 2004.
- SCHAFER, P. L. **Odor Control in Wastewater Treatment Plants.** In: WEF - Manual of Practice, n°. 22, and ASCE - Manuals and Reports on Engineering Practice, n°. 82, pp. 04-10, 1995.
- SCHIRMER, W. N. **Amostragem, Análise e Proposta de Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e Odorantes em Estação de Despejos Industriais de Refinaria de Petróleo.** In: Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- SCHROY, J. M. **Round Robin Comparison of Air Emission Models for Wastewater Treatment Systems.** In: Water Environment Federation Specialty Conference Series Proceedings (WEF), Control of Odors and VOC Emissions, Houston, Texas, pp. 4.13-4.23, 1997.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **From Air Pollution to Climate Change.** In: Atmospheric Chemistry and Physics, New York, 1998.

- SÉRVULO, E. F. C. **Ação das Bactérias Oxidantes e Redutoras de Enxofre Sobre o Xisto.** In: Tese de Doutorado - Instituto de Microbiologia pela Universidade Federal do Rio De Janeiro, pp.148, Rio de Janeiro 1991.
- SILVA, A. L. B.; ANDRADE, M. C. F. E.; LOUZADA, A. G.; CASSINI, S. T. A.; GONÇALVES, R. F. **Avaliação do Desempenho da Biomassa Metanogênica de Lodo de Reator UASB Associado a Biofiltros Aerados Submersos.** In: VIII Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental), Fortaleza, 2006.
- SILVA J. M. A. **Implementação de um Algoritmo Genético Utilizando o Modelo de Ilhas.** In: Dissertação de Mestrado - Programas de Pós-Graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio De Janeiro, 2005.
- SOARES, L. G. **Algoritmos Genéticos: Estudo, Novas Técnicas e Aplicações.** In: Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Engenharia Elétrica (CPDEE/UFMG), 1997.
- 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 (WEF), Control of Odors and VOC Emissions, pp. 4.1-4.11, Houston, Texas, 1997.
- SRINIVAS, M.; PATNAIK, L. M. **Adaptive Probabilities of Crossover and Mutation in Genetic Algorithm.** IEEE - Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, vol. 24, n^o. 04, pp. 656-667, 1994.
- STOCKWELL, D.; PETERS, D. **Spatial Predictions Using Genetic Algorithm for Rule-set Production.** 1993. Disponível em: <<http://biodi.sdsc.edu/Symbiotik/Model/GARP/Doc/tutorial.html>>. Acesso em: 01/10/2006.
- STONE, M. **Cross-Validation Choice and Assessment of Statistical Predictions.** In: Journal of the Royal Statistical Society, vol. B36, pp. 111-133, 1974.
- STONE, M. **Cross-Validation: A Review.** In: Mathematische Operationsforschung Statistischen, Serie Statistics, vol. 09, pp. 127-139, 1978.
- STUETZ, R. M.; GOSTELOW P.; BURGESS J. E. **Odours in Wastewaters Treatment: Measurement, Modelling and Control.** In: IWA - Odour Perception. Edited by Richard Stuetz and Franz-Bernd Frechen, 437p, 2001.

- SUBTIL, L. E. **Avaliação da Redução de Sulfato e Produção de Sulfeto Dissolvido em Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) Tratando Esgoto Sanitário Em Escala Real.** In: Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.
- TANOMARU, J. **Motivação, Fundamentos e Aplicações de Algoritmos Genéticos.** In: II Congresso Brasileiro de Redes Neurais - III Escola de Redes Neurais, 1995.
- THOMPSON, D.; BELL, J.; STERNE, L.; JANN, P. **Comparing Organic Contaminant Emission Estimates Using Water8 and Toxchem+.** In: 69th Water Environment Federation's, Technical Exhibition and Conference, Dallas, Texas, pp. 339-350, 1996.
- TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística.** In: Livros Técnicos e Científicos Editora, 7nd ed., pp. 410, Rio de Janeiro, 1999.
- TSCHUI, M.; BOLLER, M.; GUJER, W.; EUGSTER, J.; MÄDER, C.; STENGEL, C. **Tertiary Nitrification in Aerated Pilot Biofilters.** In: Anais 2nd International Conference Specialized on Biofilm Reactors, France, pp. 109-116, 1993
- TSUTIYA, M. T.; SOBRINHO, P. **Coleta e Transporte de Esgoto Sanitário.** In: Winner Graff, 2nd ed., São Paulo, 2000.
- [USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Air Emission Models for Waste and Wastewater – (EPA-453/R-94-080A).** North Carolina: Research Triangle Park, 1994. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/water/>>. Acesso em: 10/07/2006.
- [USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compilation of Air Pollutant Emission Factors – (AP-42).** In: Vol. I: Stationary Point and Area Sources, 5nd ed., Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, North Carolina. 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/>>. Acesso em: 10/07/2006.
- URSEM, R. K. **Diversity-Guided Evolutionary Algorithms.** In: Proceedings of PPSN, pp. 462-471, 2002.
- VAZOLLER, R.F. **Características e Interações Microbianas nos Processos de Tratamento Biológico Aeróbio e Anaeróbio.** In: II Curso de Processos

- Biológicos de Tratamento de Resíduos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pp. 18, São Paulo, 1993.
- VASCONCELOS, J. A.; SALDANHA, R. R.; KRÄHENBÜHL, L. **Genetic Algorithm Coupled with a Deterministic Method for Optimization in Electromagnetic**. IEEE - Transactions on Magnetics, vol. 33, n°. 02, pp. 1860–1963, 1997.
- [VDI] Verein Deutscher Ingenieure. **Olfatometry: Determination of Odour Intensity - (VDI 3881 - part 1)**, 1992.
- [VDI] Verein Deutscher Ingenieure. **Effects and Assessment of Odours: Determination of Annoyance Parameters by Questioning – Repeated Brief Questioning of Neighbour Panellist - (VDI 3881 - part 2)**, 1993.
- VERONEZ, F. A.; **Desempenho de um Reator UASB Tratando Esgoto Sanitário e Realizando Concomitantemente o Adensamento e a Digestão do Lodo de Descarte de Biofiltros Aerados Submersos**. In: Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo, 2001.
- VINCENT, A.; HOBSON, J. **Odour Control**. In: CIWEM Monographs on Best Practice, n°. 2, Chartered Institution of Water and Environment Management, Terence Dalton Publishing, pp. 32, London, 1998.
- VINCENT, A. J. **Sources of Odours in Wastewater Treatment**. In: STUETZ, R.; FRECHEN, F. B. (Ed.). **Odours in Wastewater Treatment: Measurement, Modelling and Control**, IWA, cap. 04, pp. 69-92, 2001.
- VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do Tratamento Biológico de Esgotos**. In: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, vol. 02, pp. 211, 1996.
- WALL, M. **Galib: A C++ Library of Genetic Algorithm Components**. In: Massachusetts, EUA, 2000. Disponível em <<http://lancet.mit.edu/ga/>>. Acesso em 20/02/2007.
- [WEF-ASCE] WATER ENVIRONMENT FEDERATION; AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. **Odor Control in Wastewater Treatment Plants**. In: WEF - Manual of Practice, n°. 22, and ASCE - Manuals and Reports on Engineering Practice, n°. 82, pp. 282, U.S.A., 1995.

- YANG, Y.; ALLEN, E. R. **Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide. Kinetics, Biofilter Performance, and Maintenance.** In: Journal of Air e Waste Management Association, vol. 44, pp. 1315-1321, 1994.
- YANG, G.; HOBSON, J. **Validation of the Sewage-Treatment Odour-Prevention (STOP) Model.** In: Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management, vol. 13, nº. 02, pp.115-120, 1999.
- YANG, G.; HOBSON, J. **Odour Nuisance: Advantages and Disadvantages of a Qualitative Approach.** In: Water Science & Technology, vol. 41, nº. 06, pp. 97-106, 2000.
- YEPES, I. **Projeto ISIS: Uma Incursão aos Algoritmos Genéticos.** 2000. Disponível em <<http://www.geocities.com/igoryepes/>>. Acesso em 20/05/2007.
- ZURITA, M. L. L. **Avaliação de Odor Gerado por Fonte Estacionária Através de um Painel de Monitores.** In: Dissertação de Mestrado em Ecologia – Programa de Pós-Graduação em Ecologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- ZYTNER, R. G.; RAHME, Z. G.; CORSI, R. L., LABOCHA, M. ; PERKER, W. **Volatile Organic Compound Stripping at Clarifier Weirs.** In: Water Environmental Research, vol. 71, pp. 1188-1196, 1999.

APÊNDICE A. INCÔMODO E TOXICIDADE CAUSADOS PELOS PRINCIPAIS GASES ODORANTES

Compostos de enxofre

Pode-se verificar na Tabela 21 a relação entre os níveis máximos de concentração de alguns compostos de enxofre e o tempo de exposição em que as pessoas podem ser submetidas, sem que haja problemas a saúde.

Tabela 21 - Níveis de concentração e tempo de exposição aos compostos de enxofre.

Tempo de exposição ao odor	Níveis máximos de concentração para alguns compostos de enxofre (ppm)		
	Ácido Sulfídrico	Metilmercaptana	Etilmercaptana
8 horas	10	0.5	0.5
10 minutos	15	--	2

Fonte: Rafson, (1998).

Segundo Rafson (1998), o sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfídrico proporciona sensação de odor a partir de 0.5 ppb, entretanto, seu limite de toxicidade é atingido quando atinge a concentração de 10 ppm. A Tabela 3 mostra a relação entre dose e efeito que é dada para o sulfeto de hidrogênio.

As mercaptanas em forma de líquido ou vapor podem provocar irritação nos olhos, na pele, e nas mucosas das vias aéreas superiores. Exposição a altas concentrações pode produzir inconsciência com cianose (extremidades arroxeadas), sensação de frio nas extremidades e pulso acelerado. Estudos em animais indicaram que exposições elevadas a estas substâncias resultam em depressão do sistema nervoso central e parada respiratória seguida de morte. As metilmercaptanas e etilmercaptanas apresentam uma toxicidade similar ao sulfeto de hidrogênio (H₂S), podendo causar irritação nos olhos, na pele e nas vias respiratórias. Devido à sua ação sobre o sistema nervoso central, podem provocar náuseas e dor de cabeça em baixas concentrações (RAFSON, 1998).

Compostos de nitrogênio

A amônia (NH₃) é um composto que pode ser extremamente irritante aos olhos e garganta, além de sufocante. Em relação ao nível de exposição e ao tempo em que uma pessoa pode ficar exposta, a amônia pode causar suaves irritações e até mesmo severas lesões no corpo. Em concentrações a partir de 2.500 ppm, ficando exposto por aproximadamente 30 minutos, os danos físicos podem resultar em morte. Em relação à metilamina, dimetilamina, butilamina e etilamina, ficar exposto a níveis crônicos e agudos pode afetar o sistema nervoso central. Os danos causados nas áreas do cérebro e da coluna vertebral não são facilmente reparados e podem ser irreversíveis (MACINTYRE, 1990).

Em relação aos compostos de nitrogênio, a Tabela 22 apresenta a relação entre os níveis máximos de concentração (ppm) e o tempo em que as pessoas podem ficar expostas sem que haja problemas de saúde.

Tabela 22 - Níveis de concentração e tempo de exposição aos compostos de nitrogênio.

Tempo de exposição ao odor	Níveis máximos de concentração para alguns compostos de nitrogênio (ppm)		
	Amônia	Metilamina	Etilamina
8 horas	25	10	10
10 minutos	35	--	--

Fonte: Rafson, (1998).

Compostos orgânicos voláteis (COV)

De acordo com Rafson (1998), o contato direto com alguns COV, como benzeno, tolueno xileno, fenol, formaldeído e acetona, pode causar sérios danos à saúde.

- O benzeno, que é absorvido pelas três vias do corpo, pode causar toxicidade aos cromossomos e genes. A inalação de pouca quantidade pode resultar em dor de cabeça, tensão no tórax, deficiência respiratória e distúrbios visuais, além de desequilíbrio, vômito, inconsciência, inflamação pulmonar, taquicardia, e colapso.

Exposições crônicas têm causado deficiência comportamental e psicomotora, vertigem, deficiência auditiva e anormalidades no sangue e medula óssea;

- Com relação ao tolueno, o contato com esse COV pode resultar em depressão do sistema nervoso central, evidenciado por fadiga, fraqueza, confusão, euforia, dor de cabeça, vertigem e náusea. A inalação por muito tempo pode causar degeneração severa do tecido cerebral. Até o presente momento não existe informação de que seja cancerígeno;
- O xileno é irritante para os olhos e membrana das mucosas. Se inalado por período prolongado, provoca dor de cabeça, vertigem e irritação nos pulmões;
- A solubilidade do fenol em lipídios permite que ele seja absorvido pelas três vias do corpo. Sintomas de toxicidade aguda incluem: colapso cardiovascular (hipertensão), fraqueza muscular e falência respiratória. A absorção sistêmica pode causar toxicidade no fígado e rins. Exposição crônica tem exibido casos de perda de peso, perda de apetite, vômito, diarreia, dor de cabeça e vertigem;
- A exposição ao gás formaldeído pode irritar os olhos e o sistema respiratório. Também pode causar sensibilidade da pele (dermatites de contato alérgico) e asma. Recentemente foi descoberto que causa câncer em animais;
- A acetona é um composto orgânico extremamente volátil, onde o contato com altas concentrações resulta em irritação nos olhos e nariz, dor de cabeça, sonolência, perda de apetite, náusea, vômito, fraqueza e vertigem.

Ozônio

O ozônio (O₃) é um composto odorante que também pode causar danos à saúde, como insuficiência pulmonar, tosse, dor no peito, aumento do número de ataques de asma, dores de cabeça e irritação nos olhos. Estudos epidemiológicos evidenciam a existência de uma relação qualitativa entre o nível de ozônio no ar (acima de 0.1 ppm) e problemas de saúde em crianças e jovens, tais como irritação na garganta, tosse e dor de cabeça. Uma série de estudos relacionando a exposições prolongadas e baixos níveis de ozônio (0.08 a 0.12 ppm) demonstraram que para exposições de 6.6 horas, homens jovens saudáveis apresentavam um decréscimo pulmonar (LORA, 2002).

APÊNDICE B. LEGISLAÇÃO SOBRE ODORES NO BRASIL E EM OUTROS PAÍSES

Legislação referente a gases odorantes

Como os impactos relacionados aos maus odores representarem menor risco a saúde e ao meio ambiente que outros tipos de resíduos, além da subjetividade associada à avaliação dos odores, a implementação e a aplicação de uma legislação específica a gases odorantes recebem menos atenção por parte dos órgãos responsáveis. Apesar da preocupação crescente com as várias fontes de poluição ambiental, a poluição por maus odores ainda é muito desconhecida mundialmente. No entanto, países como Estados Unidos, Holanda, Reino Unido, Alemanha, França e Dinamarca já elaboraram leis referentes ao assunto, além de definirem metodologias que permitam quantificar objetivamente a emissão de odores (SCHIRMER, 2004)

Legislação brasileira

Em relação à legislação federal brasileira, através da resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), foram estabelecidos padrões nacionais de qualidade do ar, contidos na Portaria Normativa nº 348 de 14/03/90 e Resolução CONAMA nº 03/90, para os seguintes contaminantes: partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂). Nota-se, entretanto a ausência de padrões de qualidade do ar específicos a compostos odorantes.

De forma similar aos padrões de qualidade do ar, a emissão de gases odorantes em ETE não possui regulamentação específica. Entretanto, a Política Nacional do Meio Ambiente considera como poluição todas as atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população. É fato que o contato direto com gases odorantes pode causar aos seres humanos problemas emocionais e físicos, tais como: alterações do estado de humor, dor de cabeça, ardor nasal, náusea, tontura, e outros problemas. Portanto, a emissão de gases odorantes por se encaixar no conceito de poluição, requer uma regulamentação específica. Desta forma, quando se necessita de padrões para mensurar o odor, deve-se buscar um entendimento entre as

partes interessadas ou valer-se de legislações praticadas fora do Brasil (BICHARA, 1997).

Vale ressaltar que o CONAMA dá às outras unidades administrativas o poder de implementar legislações com padrões de emissão mais restritivos, de acordo com a necessidade estadual e/ou local. Como exemplo, no estado de São Paulo o Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976, onde a seção II do artigo 33 proíbe a emissão de gases odorantes em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da fonte emissora, sendo esse critério também válido aos estados de Santa Catarina (Decreto nº 14.250, de 05 de junho de 1981) e Goiás (Decreto nº 8544, de 17 de outubro de 1978). No estado do Paraná, a Resolução N° 0 4 1 / 0 2 - S E M A estabelece o seguinte artigo:

“Artigo 11 - As atividades geradoras de substâncias odoríferas, com uma taxa de emissão acima de 5.000.000 UO/h (Unidades de Odor por hora), deverão promover a instalação de equipamento, previamente analisado pelo Instituto Ambiental do Paraná, visando à captação e remoção do odor. O tipo de equipamento de remoção de odor a ser instalado dependerá das condições locais de dispersão, da proximidade de áreas habitadas e da quantidade de substâncias odoríferas emitidas, a qual deverá ser quantificada por olfatométrica e expressa em Unidades de Odor lançadas na atmosfera por hora. A eficiência do equipamento de remoção de odor, determinada por olfatométrica (Norma VDI 3881: *Olfactometry, Odour Threshold Determination, Part 1 – 2*) deve ser no mínimo de 85%”.

Legislação mundial

Como na década de 70 houve um crescimento global relacionado à regulamentação ambiental, os países europeus, a Austrália e os Estados Unidos começaram a desenvolver regulamentação para gases odorantes. Com isso, essas regulamentações criaram a necessidade de padronização dos métodos de medidas. Segundo Carmo (2005), um exemplo desses padrões pode ser encontrado em AFNOR – X 43-103 e 104 (1990^A e 1990^B).

Foi na década de 90 que o comitê europeu de normalização (CEN) formou uma comissão técnica que desenvolveu um teste padrão para o odor, o qual foi liberado no final de 2001, intitulado EN 13725: “Qualidade do ar - Determinação da concentração do odor pela dinâmica olfatométrica”, (SCHIRMER, 2004).

No que tange a legislação referente a gases odorantes em países desenvolvidos, pode-se citar:

- Na Alemanha a legislação ambiental é comparativamente velha, estando desatualizadas algumas das regulamentações do MES (*Maximum Emission Standards*) e do MIS (*Maximum Impact Standards*), pois as leis apenas sugerem como resolver o problema. Uma nova regulamentação para o modelo MIS foi desenvolvida e testada no estado mais populoso e industrializado da Alemanha, Northrhine-Westphalia, onde as normas referentes à concentração de gases odorantes na atmosfera estabelecem uma concentração limite de impacto de 1 UO/m³ (1 unidade odorante por metro cúbico de ar), (STUETZ, 2001);
- Na Suíça, o bem-estar da população com relação aos impactos odorantes é medido através de questionários, onde o impacto odorante é considerado muito alto quando a maior parte das respostas do questionário revela-se significativamente incomodada, exigindo dessa forma ações imediatas;
- Na Holanda, a legislação pede que uma avaliação de odores seja feita anualmente, sendo ela realizada através de questionário e suplementada por telefone;
- No Reino Unido, o órgão da Ação de Proteção do Meio Ambiente estabelece os padrões de emissão com referência aos odores. Entretanto, não está contemplada a concentração de impacto dos odores ou o percentual de tempo, retratando de modo geral apenas as situações relativas aos incômodos odorantes;
- Nos Países Baixos, assim como na Suíça e Holanda, um questionário é realizado todos os anos;
- Nos EUA, as leis ambientais referentes a gases odorantes são desenvolvidas no âmbito estadual como resultado do Ato de Ar Limpo (CAA), já que o país não possui regulamentação federal estabelecendo padrões de emissão de odores;

- No Canadá também não há uma legislação federal específica para gases odorantes, sendo então regulados de província a província, e variando em graus de sofisticação.