



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia

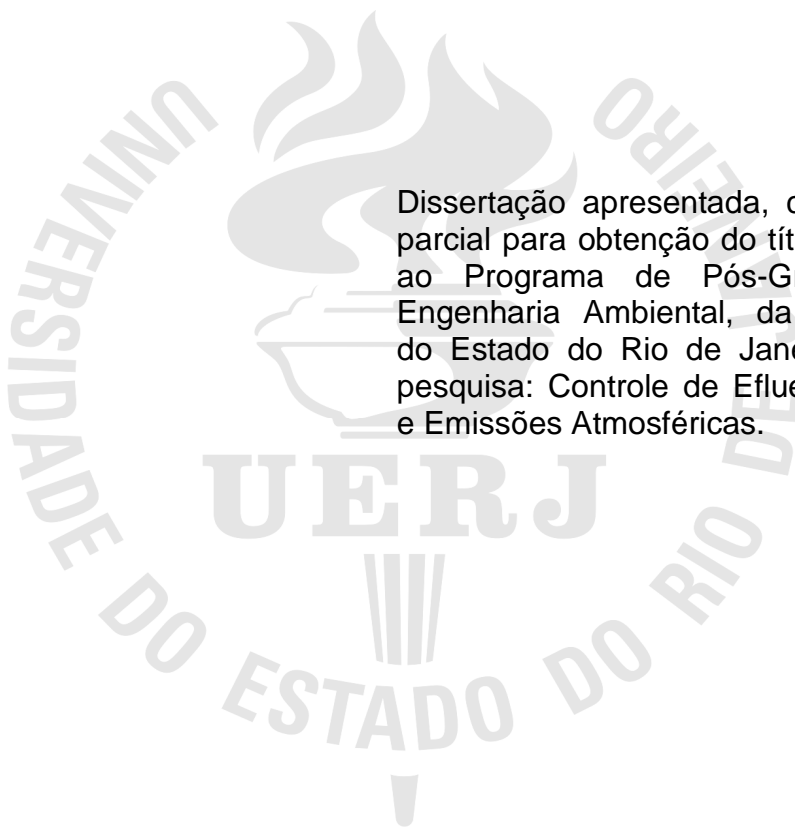
Priscila Magalhães Vieira

**Avaliação de um biorreator piloto de lodo ativado por difusão no
controle de odores.**

Rio de Janeiro
2015

Priscila Magalhães Vieira

**Avaliação de um biorreator piloto de lodo ativado por difusão no controle de
odores.**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de pesquisa: Controle de Efluentes Líquidos e Emissões Atmosféricas.

Orientador: Prof. Dr. Gandhi Giordano
Coorientador: Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho

Rio de Janeiro
2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

V657 Vieira, Priscila Magalhães.
Avaliação de um biorreator piloto de lodo ativado por difusão no controle de odores / Priscila Magalhães Vieira. - 2015.

121 f.

Orientador: Gandhi Giordano.

Coorientador: Olavo Barbosa Filho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental. 2. Águas residuais – Purificação – Processo de lodo ativado – Dissertações. 3. Biorreator aeróbio – Dissertações. 4. Controle de odor – Dissertações. I. Giordano, Gandhi. II. Barbosa Filho, Olavo. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. IV. Título.

CDU 628.2

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

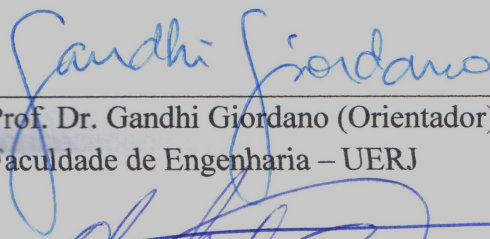
Priscila Magalhães Vieira

**Avaliação de um biorreator piloto de lodo ativado por difusão no controle
de odores**

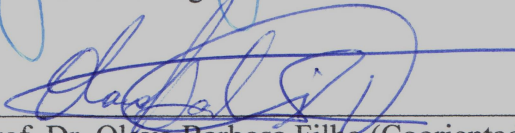
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Aprovada em: 01 de dezembro de 2015.

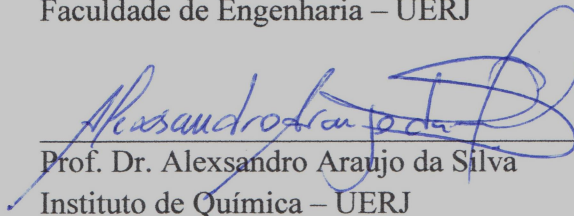
Banca examinadora:



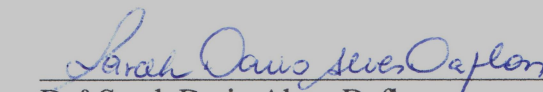
Prof. Dr. Gandhi Giordano (Orientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ



Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho (Coorientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ



Prof. Dr. Alexsandro Araujo da Silva
Instituto de Química – UERJ



Dr.ª Sarah Dario Alves Daflon
Laboratório de Análises Ambientais – Labtox

Rio de Janeiro
2015

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre iluminar meu caminho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gandhi Giordano, pela oportunidade, atenção e orientação.

Ao Coorientador Prof. Dr. Olavo, pelo acompanhamento e orientações ao longo do desenvolvimento desta pesquisa, estando sempre presente quando solicitado.

Ao meu marido Alex, que me dá sempre a certeza dos caminhos que devo trilhar e por estar sempre ao meu lado, principalmente nos momentos mais adversos.

A meu filho Leonardo, pelo amor e paciência.

Aos meus pais, Rogério e Maria Selma, que são minhas referências.

A minha Sogra Yeda, pelo apoio incondicional e por compartilhar comigo os desafios desta etapa de minha vida.

Ao professor Alexsandro, pelo acompanhamento e orientações ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor Eduardo, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao João Paulo, que sempre esteve presente ao longo do desenvolvimento desta pesquisa, pelo companheirismo e dedicação.

Aos operadores da ETEI La Mole, pela atenção.

A equipe do laboratório da TECMA, na preparação das soluções e nas análises.

E a todos os amigos e colegas que de alguma forma colaboraram ou me incentivaram na busca pelo sucesso acadêmico e profissional.

RESUMO

VIEIRA, Priscila Magalhães. *Avaliação de um biorreator piloto de lodo ativado no controle de odores*. 2015. 121 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Apesar da importância das estações de tratamento de efluentes industriais (ETELs) na conservação dos ecossistemas, estas podem ser geradoras de gases com maus odores contendo compostos orgânicos voláteis - COVs. Os maus odores têm sido motivos de protestos e reclamações por parte da população circunvizinha às fontes emissoras. Em virtude da conscientização ambiental, e dos impactos sobre a saúde do homem, o objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência de um biorreator aeróbio piloto no controle de gases odoríferos emitidos em estação de tratamento de efluentes de indústrias de alimentos. Foi desenvolvido um sistema de difusão de ar odorífero em um reator aeróbio de lodo ativado, hermeticamente fechado, operado no regime de batelada sequencial, durante os dias 14, 21, 23, e 30 do mês de julho. Foram realizadas análises dos parâmetros físico-químicos do lodo ativado utilizado no reator aeróbio piloto, como determinação dos sólidos, DBO₅, DQO, OD, pH, temperatura e IVL. A atividade da biomassa do lodo ativado foi avaliada por meio do teste de Respirimetria. A eficiência do reator quanto à redução da DQO dos gases foi analisada por meio da absorção dos gases em solução de dicromato de potássio. Para avaliação da mensuração dos odores utilizou-se o método de cromatografia gasosa e espectrometria de massa, quantificando amostras de gases odorantes adsorvidas em tubos de carvão ativado, na entrada e na saída do biorreator. Os resultados obtidos confirmaram o potencial do sistema de difusão em lodos ativados para o tratamento de gases odoríferos em ETEI, com eficiência de remoção dos COV's variando de 97,3% a 98,9%.

Palavras-chaves: Odores. ETE. Difusão de ar. Lodos ativados. COV's. Análise Cromatográfica.

ABSTRACT

VIEIRA, PriscilaMagalhães *Evaluation of a pilot bioreactor of activated sludge by diffusion in control of odors*. 2015. 121 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Despite the importance of industrial wastewater treatment plants (WWTP) in the conservation of ecosystems, they can be generate of gases with malodors containing volatile organic compounds - VOCs. Odors have been grounds for protests and complaints by the surrounding population the emission sources. Because environmental awareness, and impacts on human health, the aim of this study is to evaluate the efficiency of a pilot aerobic bioreactor in control of odorous gases emitted in wastewater treatment plant food industries. It was developed adiffusion system of odorous air in an aerobic activated sludge reactor, hermetically sealed, operated in sequencing batch system during the days 14, 21, 23 e 30 of July. Analysis of the physicochemical parameters of the activated sludge were used in the pilot performed aerobic reactor, such as determination of solids, BOD₅, COD, OD, pH, temperature e IVL. The activity of the activated sludge biomass was assessed by respirometry test. The efficiency of the reactor in reducing the COD of gases was analyzed by gas from the absorption in potassium dichromate solution. To evaluate the odors was used methods of gas chromatography and mass spectrometry, collecting samples odorous gases adsorbed on activated carbon tubes at the inlet and outlet of the bioreactor. The results confirmed the potential of the diffusion in activated sludge system for treating odorous gases in WWTP with the VOCs removal in efficiency ranging from 97.3% to 98.9%.

Keywords: Odors. WWTP. Air diffusion. Activated sludge. VOCs. Chromatographic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Modelo esquemático do regime em fluxo contínuo	32
Figura 1.2	Modelo esquemático do regime em batelada seqüencial	33
Figura 1.3	Mecanismo de degradação dos compostos odoríferos pelos microrganismos	40
Figura 1.4	Esquema de tratamento de gases odoríferos em um biofiltro	42
Figura 1.5	Configuração de um biopercolador	44
Figura 1.6	Configuração típica das duas unidades de tratamento de um bioscrubber	47
Figura 1.7	Esquema de difusão em reator aeróbio de lodo ativado	49
Figura 2.1	Fluxograma simplificado da ETEI	61
Figura 2.2	Tratamento primário do efluente na estação	62
Figura 2.3	Tratamento secundário do efluente na estação	62
Figura 2.4	Operação do biorreator aeróbio piloto	64
Figura 2.5	Volume do Lodo após 30 minutos de sedimentação	67
Figura 2.6	Aeração do lodo para o teste de Respirometria	68
Figura 2.7	Determinação do consumo de oxigênio	69
Figura 2.8	Absorção da matéria orgânica dos gases captados na tubulação geral da ETEI	71
Figura 2.9	Absorção da matéria orgânica dos gases captados na saída do biorreator aeróbio	71

Figura 2.10	Tubo de vidro contendo carvão ativado	75
Figura 2.11	Adsorção dos gases coletados direto na tubulação geral de gases da Estação	76
Figura 2.12	Adsorção dos gases captados na saída do biorreator aeróbio, pós-tratamento	77
Figura 2.13	Adsorção das substâncias induzidas no tubo de carvão ativado ..	78
Figura 2.14	Adsorção das substâncias pós-tratamento no tubo de carvão ativado	79
Figura 2.15	Tubo de carvão ativado com tampas de vedação	79
Figura 2.16	Procedimento de rompimento do tubo de carvão ativado para dessorção química dos compostos orgânicos voláteis	80
Figura 2.17	Vails com reagente e carvão ativado durante o processo de ultrasson	81
Figura 2.18	Cromatógrafo gasoso de alta resolução acoplado a um espectrômetro de massas (CGAR-EM)	82
Figura 3.1	Variações do pH	83
Figura 3.2	Variações das temperaturas ambiente e interna do reator aeróbio piloto	84
Figura 3.3	Concentrações de oxigênio dissolvido	85
Figura 3.4	Concentrações de sólidos suspensos	86
Figura 3.5	Variações dos índices de DBO ₅	87
Figura 3.6	Variações dos índices de DQO.....	87
Figura 3.7	Valores de índice volumétrico do lodo (IVL).....	89

Figura 3.8	Comportamento da concentração do oxigênio dissolvido.....	90
Figura 3.9	Valores médios das TCO obtidos nos testes de respirometria em triplicada	91
Figura 3.10	Valores de TCOe's médios obtidos nos testes de respirometria em triplicada.....	92
Figura 3.11	Resultados e eficiência da DQO do dia 21/07.....	95
Figura 3.12	Resultados e eficiência da DQO do dia 23/07.....	95
Figura 3.13	Identificação dos compostos captados na tubulação geral de gases, no dia 30/06	96
Figura 3.14	Identificação dos compostos captados na tubulação geral de gases, no dia 08/07.....	97
Figura 3.15	Cromatograma das substâncias coletadas antes do tratamento	98
Figura 3.16	Cromatogramas, em triplicata, com substâncias obtidas depois do tratamento	99
Figura 3.17	Cromatograma, em triplicata, das substâncias induzidas antes do tratamento	100
Figura 3.18	Cromatograma, em triplicata, das substâncias induzidas depois do tratamento	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Principais compostos odoríferos sulfurados.....	22
Tabela 1.2	Principais compostos odoríferos nitrogenados	23
Tabela 1.3	Compostos odoríferos oriundos de processos industriais	24
Tabela 1.4	Concentrações médias de emissão de H ₂ S em diferentes unidades de uma ETE	27
Tabela 1.5	Condições de sedimentabilidade e IVL	37
Tabela 1.6	Vantagens e desvantagens dos biofiltros	42
Tabela 1.7	Eficiência de redução estimada para a biofiltração de alguns dos compostos odoríferos	43
Tabela 1.8	Vantagens e desvantagens do biopercolador	45
Tabela 1.9	Eficiência de redução de alguns dos compostos odoríferos estimada em biopercoladores	45
Tabela 1.10	Vantagens e desvantagens do bioscrubber	47
Tabela 1.11	Eficiência de redução de alguns dos compostos odoríferos estimada em bioscrubber	48
Tabela 1.12	Eficiência de redução de alguns dos compostos odoríferos estimada no sistema de difusão de ar em lodo ativado	50
Tabela 1.13	Compostos ou famílias odorantes e seus adsorventes	53
Tabela 1.14	Compostos odorantes e suas soluções absorventes	55
Tabela 1.15	Método de análises físico-químicas dos compostos odoríferos ...	59

Tabela 2.1	Procedimentos e métodos dos parâmetros físico-químicos	66
Tabela 3.1	Valores da DQO antes e depois do tratamento, em triplicata	95
Tabela 3.2	Médias das áreas obtidas pelas substâncias, antes e depois do tratamento	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV	Ácidos orgânicos voláteis
A/M	Relação Alimento/Microrganismo
ATP	Adenosina Trifosfato
C	Carbono
COV	Composto orgânico volátil
CFCs	Clorofluorcarbonetos
CG	Cromatógrafo gasoso
CGAR	Cromatografia gasosa de alta resolução
°C	Graus Celsius
cm	Centímetros
CO ₂	Gás carbônico
d	Dias
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMDS	Dimetildissulfeto
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
ETEI	Estação de Tratamento de Efluente Industrial
g	Grama
g/mol	Grama por mol
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ S	Sulfato de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfídrico
IVL	Índice Volumétrico do Lodo
K	Potássio

Kg	Quilograma
Kg DBO ₅ /Kg SSV.d	Quilograma de Demanda Bioquímica de Oxigênio ₅ / Quilograma de Sólidos Suspensos Voláteis.dia
L	Litro
L/s	Litro por segundo
L/d	Litro por dia
mg/L	Miligrama/litro
min	Minuto
mL	Mililitro
mL/g	Mililitro/grama
m ³ /h	Metro cúbico por hora
mm	Milímetros
mmHg	Milímetro de Mercúrio
N	Nitrogênio
NH ₃	Amônia
O ₂	Oxigênio
O.D.	Oxigênio Dissolvido
OH ¹⁻	Radical hidroxila
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
ppb	Parte por bilhão
Q	Vazão
RNFT	Resíduo Não Filtrável Total
RNFV	Resíduo Não Filtrável Volátil
TECMA	Tecnologia em Meio Ambiente
S	Enxofre

SS	Sólidos Suspensos
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
SST	Sólidos Suspensos Totais
TCO	Taxa de Oxigênio Consumido
TCO _e	Taxa Específica de Oxigênio Consumido
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UO/h	Unidade de odor/hora
V	Volume
µm	Micrômetro
%	Porcentagem

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1	Odores	20
1.1.1	<u>Definição e caracterização de odores</u>	20
1.1.2	<u>Compostos responsáveis pelos odores</u>	20
1.1.2.1	Compostos Sulfurados	21
1.1.2.2	Compostos Nitrogenados	22
1.1.2.3	Compostos Odoríferos	23
1.1.2.4	Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)	24
1.1.3	<u>Fontes de odores</u>	26
1.2	Odores em estação de tratamento de efluentes industriais	25
1.2.1	<u>Principais substâncias químicas responsáveis pelos odores em ETEI</u>	27
1.2.2	<u>Impactos dos odores provenientes da ETEI</u>	29
1.2.3	<u>Legislação ambiental de compostos de natureza odorífera</u>	30
1.3	Biodesodorização de gases odoríferos	31
1.3.1	<u>Tratamento aeróbio de efluentes pelo processo de lodo ativado</u>	31
1.3.1.2	Parâmetros de controle e monitoramento do lodo ativado	34
1.3.1.2.1	Parâmetros físico-químicos	34
1.3.1.2.2	Relação alimento/microrganismo (A/M)	35
1.3.1.2.3	Índice volumétrico do lodo (IVL)	36
1.3.1.2.4	Respirometria aplicada a lodos ativados	37
1.3.2	<u>Processos biológicos aplicados à remoção de compostos orgânicos voláteis</u>	39
1.3.2.1	Biofiltro	41
1.3.2.2	Biopercolador	43
1.3.2.3	Bioscrubber	46
1.3.3	<u>Tratamento de compostos orgânicos voláteis por difusão no processo de lodos ativados</u>	48

1.4	Técnicas de amostragem de compostos gasosos	51
1.4.1	<u>Amostragem sem concentração</u>	51
1.4.1.1	Sacolas plásticas	51
1.4.1.2	Frascos de vidros	52
1.4.1.3	Cilindro metálico	52
1.4.2	<u>Amostragem com concentração</u>	52
1.4.2.1	Adsorção - Amostragem em meio sólido	53
1.4.2.1.1	Desorção química	53
1.4.2.1.2	Dessorção térmica	54
1.4.2.2	Absorção – Amostragem em meio líquido	55
1.5	Métodos para análises qualitativa e quantitativa de gases odoríferos	56
1.5.1	<u>Olfatometria</u>	56
1.5.1.1	Olfatômetros	57
1.5.2	<u>Nariz eletrônico</u>	57
1.5.3	<u>Análises físico-químicas</u>	58
1.5.3.1	Análise Gravimétrica	58
1.5.3.2	Análise Volumétrica	59
1.5.3.3	Análise Colorimétrica	59
1.5.3.4	Cromatografia Gasosa	59
2	METODOLOGIA	61
2.1	Estudo de caso e amostragem	63
2.2	Concepção do Reator aeróbio piloto	63
2.3	Partida e operação do reator	64
2.4	Controle e monitoramento do Lodo Ativado	65
2.4.1	<u>Parâmetros físico-químicos</u>	65
2.4.2	<u>Relação A/M</u>	66
2.4.3	<u>Teste de sedimentabilidade – IVL</u>	66
2.5	Análise da biomassa por meio do teste de Respirimetria	68
2.6	Absorção dos gases em solução aquosa	70
2.6.1	<u>Determinação da DQO dos gases</u>	72
2.7	Análise das emissões odoríferas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM): Adsorção de	

	gases em tubos de carvão ativado	73
2.7.1	<u>Tubos de carvão ativado amostradores dos compostos odorantes</u> ...	75
2.7.2	<u>Amostragem direta</u>	75
2.7.3	<u>Dessorção química dos gases</u>	80
2.7.4	<u>Equipamento e condições das análises cromatográficas</u>	81
3	RESULTADO E DISCUSSÃO	83
3.1	Parâmetros de controle e monitoramento	83
3.1.1	<u>Parâmetros físico-químicos</u>	83
3.1.2	<u>Relação A/M</u>	88
3.1.3	<u>Índice volumétrico do lodo (IVL)</u>	88
3.2	Respirometria do lodo	90
3.3	Análise de DQO dos gases	93
3.4	Análise de cromatografia gasosa	95
4	CONCLUSÃO	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
	APÊNDICE A	118

INTRODUÇÃO

As estações de tratamento de efluentes industriais, necessárias para a conservação dos ecossistemas, podem ser caracterizadas como fontes emissoras de maus odores devido à liberação de gases provenientes da transformação dos poluentes dissolvidos e em suspensão dos efluentes industriais. Esses odores desagradáveis são motivos de protestos e reclamações por parte da população circunvizinha às fontes emissoras, e estão relacionados a incômodos como: náuseas, perda de apetite, vômitos, alterações no humor, doenças respiratórias, entre outras perturbações (ALVES, 2005).

Estes incômodos resultantes da emissão de odores são provocados por gases, cuja composição varia de compostos reduzidos de enxofre ou nitrogênio, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas e ácidos graxos voláteis, a uma grande variedade de compostos orgânicos voláteis (COVs), comuns nos efluentes orgânicos de indústrias químicas, petroquímicas e alimentícias (BONNIN *et al.*, 1993).

Em virtude da conscientização ambiental e dos impactos ambientais sobre a saúde do homem, o controle de odores tornou-se parte fundamental de uma gestão que visa a um ambiente mais saudável e produtivo. Tal conscientização impulsionou a busca por novas técnicas e pesquisas para o tratamento e o controle eficiente das emissões com substâncias odoríferas provenientes das Estações de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEI) (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

Discutem-se técnicas biológicas de desodorização devido ao seu baixo custo e à eficiência semelhante à dos métodos físico-químicos. Os métodos como oxidação térmica, lavagem química, ozonização, adsorção em carvão ativado e cloração, removem com eficiência os compostos odorantes da corrente gasosa. Entretanto, a necessidade de adição de produtos químicos diariamente e da substituição do adsorvente resulta em custo de operação relativamente alto quando comparado com técnicas biológicas (MUDLIAR *et al.*, 2010).

O tratamento baseado em processos biológicos é uma etapa de extrema importância do ponto de vista da produção mais limpa, visto que não demanda a adição de produtos químicos. Ademais permite tratar grandes volumes de efluente, com menor custo de funcionamento e simplicidade operacional. O tratamento biológico de gases possibilita a degradação dos compostos químicos, transformando

os compostos odorantes e/ou tóxicos em inodoros e atóxicos (KOWALL, 1993). Para efluentes complexos, o processo biológico mais amplamente utilizado é por lodos ativados, cujo nível de eficiência é elevado (JENKINS *et al.*, 2003).

No sistema de lodos ativados aeróbios, os microrganismos agrupados em flocos utilizam os compostos orgânicos (substrato) como fonte de carbono para a biossíntese e como fonte de energia. Para manter a população microbiana com boa capacidade metabólica, a disponibilidade de oxigênio faz-se necessária por meio de difusores ou aeradores. Além disso, é necessário que as condições ambientais dentro dos reatores estejam controladas, dentre as quais temperatura, pH, oxigênio dissolvido e nutrientes.

A compreensão de um biorreator utilizado para tratamento e controle dos COVs, em relação ao *design*, à configuração, aos parâmetros operacionais e de monitoramento necessários para o seu funcionamento, não só irá ajudar no aumento da eficiência do processo de tratamento de gases odoríferos, mas também dará ideias para desenvolver novas e melhores técnicas de tratamento de efluentes líquidos.

Objetivo geral

Avaliar a eficiência de um biorreator em escala piloto no controle de gases odoríferos emitidos em estação de tratamento de efluentes industriais alimentícios.

Objetivos específicos

- Desenvolver um reator aeróbio piloto hermeticamente fechado, com aeração submersa, controlado pelos parâmetros operacionais: pH, temperatura, OD, sólidos, DBO, DQO, relação A/M e IVL;
- Caracterizar os parâmetros de controle e monitoramento do lodo ativado utilizado no biorreator piloto;
- Avaliar a atividade da biomassa do lodo ativado por meio do Teste de Respirimetria;
- Avaliar a eficiência do reator quanto à remoção da DQO dos gases emitidos na ETEI;
- Analisar os compostos orgânicos voláteis, antes e depois do tratamento, por cromatografia gasosa e espectrometria de massa, e posteriormente avaliar a eficiência do biorreator quanto à remoção desses compostos.

Este trabalho consiste de 7 capítulos. O capítulo 1 descreve sobre odores: definição e caracterização, impactos ocasionados, compostos odoríferos e fontes de odores.

O capítulo 2 apresenta as fontes de odores em estação de tratamento de efluentes industriais, as principais substâncias responsáveis pelos odores em ETEI e a legislação ambiental de compostos odoríferos.

O capítulo 3 versa sobre biodesodorização de gases odoríferos, com ênfase no tratamento biológico aeróbio por lodo ativado e seus parâmetros de controle e monitoramento, e a técnica de respirometria.

O capítulo 4 detalha as técnicas de amostragem dos compostos gasosos: amostragem sem concentração e com concentração.

O capítulo 5 apresenta os métodos de análises qualitativas e quantitativas dos gases odoríferos.

O capítulo 6 ilustra as metodologias utilizadas na pesquisa, para a avaliação do biorreator aeróbio piloto no controle dos gases emitidos durante o tratamento de efluentes de indústrias de alimentos.

O capítulo 7 expõe os resultados experimentais obtidos e suas respectivas discussões.

A síntese dos principais resultados obtidos na presente pesquisa, bem como sugestões para pesquisas futuras estão reunidas no capítulo 8 sob a forma de conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Odores

1.1.1 Definição e caracterização de odores

Odores são resultantes das sensações de moléculas químicas de naturezas diversas (orgânicas ou minerais voláteis com propriedades físico-químicas distintas) que interagem com o sistema olfativo de um corpo, causando impulsos que são transmitidos ao cérebro (PROKOP, 1996; BELLI & DE MELO LISBOA, 1998). Substâncias que ativam este sistema provocando a sensação de odor são denominadas odorantes. A detecção de odores é característica de cada pessoa, que varia em função das condições físicas, da idade, da educação e da memória de determinado indivíduo (SHERIDAN, 2008).

O odor é caracterizado em relação a sua detecção, intensidade, qualidade e aceitabilidade (EPA, 2001). A detecção é relativa à concentração mínima necessária para estimular uma percentagem específica na população testada. Geralmente, o valor de percentagem aceito é de 50% dos indivíduos.

A intensidade é pertinente à força ou magnitude da sensação de odor. O aumento da intensidade está relacionado com o aumento da concentração das substâncias odorantes. A qualidade é expressa em palavras, que descrevem o cheiro da substância. E por fim, a aceitabilidade que é um padrão relativo ao gostar ou não, ser agradável ou desagradável, podendo variar de muito agradável à insuportável (EPA, 2001).

1.1.2 Compostos responsáveis pelos odores

As substâncias odoríferas são perceptíveis pela inalação de compostos voláteis de peso molecular entre 15 e 300 g.mol⁻¹, solúvel em água e em lipídios

(EA, 2002). Independente da estrutura ou função química à qual pertencem, as famílias das substâncias odoríferas conferem maior ou menor intensidade ao odor percebido, bem como uma característica mais ou menos agradável a esta percepção (CARVALHO, 2001). Geralmente, a qualidade do odor está associada aos tipos de ligações químicas, e o potencial odorífero está relacionado com o peso molecular. Quanto menor for o peso molecular do composto, maior será a sua volatilidade (aumento da pressão de vapor) e, conseqüentemente, maior será o potencial de percepção e emissão para a atmosfera (WEF/ASCE, 1995). Substâncias de alto peso molecular são normalmente menos voláteis e, portanto, apresentam um menor impacto ao odor (SILVA, 2007). São exemplos de substâncias químicas odoríferas: compostos sulfurados (ácido sulfídrico, sulfetos, mercaptanas); compostos nitrogenados (amônia, aminas, etc.); compostos oxigenados (acrilatos, butiratos, acetatos, éteres, ésteres, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis); compostos hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e aromáticos).

1.1.2.1 Compostos Sulfurados

Os compostos Sulfurados estão entre as substâncias mais odorantes conhecidas e podem ser detectados em baixíssimas concentrações, na ordem de ppb. Quanto à estrutura química, eles se dividem em sulfetos (-S) e mercaptanas (-SH). A Tabela 1.1 apresenta algumas das principais substâncias odoríferas que contêm enxofre em sua estrutura, o valor do limite de percepção e as características do odor.

Tabela 1.1 - Principais compostos odoríferos sulfurados.

Compostos	Fórmula química	Limite de detecção (ppm)	Característica do odor
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	4.5	ovos podres
Dissulfeto de carbono	CS ₂	11-32	ovos podres
Sulfeto de dimetila	CH ₃ SCH ₃	0.12-63.23	forte e irritante
Dissulfeto de dimetila	CH ₃ SSCH ₃	0.29-12	forte e irritante
Ttissulfeto de dimetila	CH ₃ SSSCH ₃	1.42	forte e irritante
Metilmercaptana	CH ₃ SH	0.000-19.4	forte de alho
Etilmercaptana	CH ₃ CH ₂ SH	0.017-0.7	forte de gambá

Fonte: Adaptado de Clanton & Schmidt (2000) com informações adicionais de www.cetesb.sp.gov.br.

Segundo Clanton & Schmidt (2000) as grandes cadeias de compostos orgânicos que contêm enxofre, geralmente proteínas e aminoácidos, são degradadas em compostos sulfurados intermediários, os quais serão transformados em sulfeto de hidrogênio.

1.1.2.2 Compostos nitrogenados

O principal composto odorífero nitrogenado encontrado em processos industriais é a amônia. Essa é produzida por meio da decomposição anaeróbia e/ou aeróbia de proteínas e aminoácidos. Além da amônia, diversas aminas são oriundas da degradação da matéria orgânica. Os *indol* são outros tipos de moléculas nitrogenadas geradoras de maus odores, oriundos principalmente do triptofano (aminoácido que compõe uma grande quantidade de proteínas). A Tabela 1.2 apresenta os principais compostos odoríferos nitrogenados.

Tabela 1.2 - Principais compostos odoríferos nitrogenados.

Composto	Fórmula química	Limite de detecção (ppb)	Característica do odor
Amônia	NH_3	500-37000	picante e irritante
Metilamina	CH_3NH_2	2,1	peixe em decomposição
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	50-830	peixe em decomposição
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	47-160	picante, amoniacal
Indol	$\text{C}_8\text{H}_6\text{NH}$	0,6	peixe deteriorado
3-metilindol(escatol)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{NH}$	0,8-100	fecal, nauseante
1,4 butano diamina(putrescina)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	-	carne em decomposição

Fonte: Belli Filho *et al.* (2001).

1.1.2.3 Compostos odoríferos

A contaminação por esses compostos está relacionada com as próprias atividades industriais, sendo oriunda das matérias-primas e dos insumos utilizados ao longo do processo. A Tabela 1.3 apresenta os principais compostos de natureza odorífera oriundos de processos industriais.

Tabela 1.3 - Compostos odoríferos oriundos de processos industriais

Classe do composto	Composto	Fórmula química	Limite de detecção (ppb)	Característica do odor
Ácidos	Acético	CH ₃ COOH	0,025-6,5	vinagre
	Butírico	C ₃ H ₇ COOH	0,0004-3	manteiga
	Valérico	C ₄ H ₉ COOH	0,0008-1,3	suor
Aldeídos	Formaldeído	HCHO	0,033-1,12	acre, sufocante
	Acetaldeído	CH ₃ COH	0,04-1,8	odor frutífero
Alcoóis	Butanol	C ₄ H ₉ OH	0,006-0,13	odor de álcool
	Etanol	C ₂ H ₅ OH	0,2	odor de álcool
Compostos Aromáticos	Tolueno		0,16	odor característico
	Xileno		0,851	odor doce
	Fenol	C ₆ H ₅ OH	0,0002-0,004	odor doce

Fonte: Adaptado de Belli Filho *et al.* (2001) com informações adicionais de www.cetesb.sp.gov.br.

1.1.2.4 Compostos orgânicos voláteis (COV's)

Os Compostos Orgânicos Voláteis são definidos como compostos contendo carbono, com alta pressão de vapor, facilmente vaporizados nas condições de temperatura e pressão ambiente (KHAN & GHOSHAL, 2000; SHIMER, 2004). São substâncias que tendem a volatilizar na atmosfera, sob condições ambientais de temperatura e pressão, possuindo ponto de ebulição maior ou igual a 100 °C e/ou pressão de vapor maior do que 1 mmHg a 25 °C (SEINFELD & PANDIS, 1998). A USEPA (United States Environmental Protection Agency) define os COV como sendo “compostos de carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, com exceção do carbono, monóxido de carbono, gás carbônico, ácido carbônico, carbonatos metálicos e carbonato de amônio” (USEPA, 2009).

Devido à extensa variedade de compostos classificados como COV`s, o estudo desta classe de poluentes tem sido enfatizado somente há algumas décadas, sendo que as principais pesquisas abordam sua influência na atmosfera e a identificação de problemas ambientais causados por COV (SRIVASTAVA *et al.*, 2005; ODABASI *et al.*, 2005).

Dentre os contaminantes atmosféricos, os COV constituem o maior grupo de poluentes e apresentam um impacto nocivo à saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (SRIVASTAVA *et al.*, 2006; KIM & KIM, 2012). Na atmosfera atuam como precursores do “*smog*” fotoquímico, que leva a produção de ozônio troposférico, além de realçar o efeito estufa global (ODABASI *et al.*, 2005). Os COV são encontrados na troposfera e suas concentrações variam desde ppt até ppb.

Os COV`s são importantes em diferentes ramos industriais, sendo utilizados tanto em processos de produção de materiais quanto na geração de outros produtos químicos. Estes compostos são geradores de odores, dentre os quais está incluída a maioria dos solventes, desengorduradores e removedores, CFCs (Flúor-Cloro-Carbono), lubrificantes e combustíveis líquido. O acetato de etila, acetona, benzeno, tolueno, diclorometano, isopropanol, metanol, n-hexano, metil butil cetona, e a maioria dos hidrocarbonetos leves, incluindo orgânicos nitrogenados, clorados e sulfurados são designados como COV`s.

Os solventes orgânicos são usados em um grande número de aplicações industriais. Devido a sua volatilidade, em muitos desses processos ele podem ser emitidos direta (processo de manufatura, tanques de estocagem ou ainda processos de tratamento) ou indiretamente na atmosfera, geralmente na forma de compostos orgânicos, após terem sofrido transformações físicas e/ou químicas (LIEBSCHER, 2000). Os compostos classificados como COV`s são amplamente empregados na síntese de outros compostos voláteis, sendo importantes para a obtenção da maior parte dos produtos manufaturados da atualidade. Diferente de outros poluentes cujas fontes são pontuais e facilmente identificáveis, os COV são emitidos por numerosas e diversas fontes, o que torna sua identificação e controle um grande desafio. Estes compostos causam prejuízos à saúde humana, ambiente e materiais em geral (CHU *et al.*, 2001).

1.1.3 Fontes de odores

Le Cloirecet *al.* (1991) dividem as fontes odorantes em: odores provenientes da fermentação de substâncias minerais ou vegetais, que são originadas principalmente da decomposição da matéria orgânica que contém enxofre e nitrogênio; e odores da indústria de transformação, onde estes podem ser provenientes da própria matéria-prima, do produto intermediário ou final, ou ainda de algum subproduto. Dentre os quais estão incluídos os compostos orgânicos voláteis – COV`s. Essas fontes são de diferentes linhas de produção: armazenamento, síntese, secagem, manutenção, entre outros. As substâncias que causam incômodos relativos a odores estão normalmente associadas a ambientes perigosos ou desagradáveis, sendo frequentes em indústrias e estações de tratamento de efluentes.

1.2 Odores em estação de tratamento de efluentes industriais

O desprendimento de gases odoríferos é um dos subprodutos gerados em uma ETEI. Muitos compostos odorantes resultam de atividades biológicas realizadas nas estações de tratamento, ou estão presentes no processo de emissão de substâncias químicas. Evidentemente, as unidades onde ocorrem os processos biológicos, principalmente o anaeróbio, são aquelas que apresentam a maior potencialidade. Isso é devido à decomposição anaeróbia da matéria orgânica composta de enxofre e nitrogênio no efluente bruto. No entanto, há muitos casos em que as exalações mais fortes ocorrem em elevatórias e no tratamento preliminar e primário (CAMPOS & PAGLIUSIO, 1999). As unidades de tratamento preliminar são fontes geradoras de odores em potencial, devido à grande concentração de material putrescível e sólido grosseiro. Outros processos que também ocorrem grandes exalações de odores são os de manejo e tratamento de lodo. Os processos de adensamento, digestão, desidratação, secagem e estocagem são fontes em potencial para geração de odores desagradáveis. A Tabela 1.4 apresenta algumas concentrações médias de H₂S em diferentes unidades de uma ETE.

Tabela 1.4 - Concentrações médias de emissão de H₂S em diferentes unidades de uma ETE.

Unidade do sistema	Concentrações (ppm)
Tubulação de esgoto	0 a 300
Estação elevatória	3,3
Unidade de pré-tratamento	2 a 37
Desidratação do lodo	4,5
Decantação de reator UASB	0 a 50

Fonte: Adaptado de Chernicharo *et al.* (2010).

Segundo Stuetzet *et al.* (1999) a liberação de compostos odoríferos para a atmosfera a partir de um líquido depende basicamente de três fatores: da

concentração destes compostos no líquido, da área superficial do líquido exposta à atmosfera e do grau de turbulência do fluxo deste líquido. A temperatura é diretamente proporcional à volatilização dos gases dissolvidos e dos COVs. A liberação dos compostos odoríferos depende também do pH do meio: em condições ácidas sulfetos e ácidos orgânicos são facilmente liberados, em pH alcalino amônia livre e aminas são favorecidas.

1.2.1 Principais substâncias químicas responsáveis pelos odores em ETEI

Os odores são provenientes de uma mistura complexa de moléculas de enxofre, moléculas nitrogenadas, fenóis, aldeídos, álcoois, ácidos orgânicos, compostos orgânicos voláteis (COVs), entre outros.

Gás Sulfídrico: O H_2S é formado a partir da ação de microrganismos sobre sulfatos e outros compostos de enxofre em condições anaeróbias. Sua produção está ligada às condições de competição entre as bactérias metanogênicas e as sulfato-redutoras (BELLI, 1995). Pode ser encontrado nos esgotos afluente a ETE, quando o tempo de retenção no sistema coletor for elevado (ex.: regiões metropolitanas) ou existir forte contribuição de efluente industrial. Em ETEs o H_2S é produzido nos decantadores primários, adensadores por gravidade, tanques de estabilização e áreas de manejo de lodo. É facilmente liberado para a atmosfera, principalmente em locais de fluxo turbulento. Possui odor desagradável (“ovo podre”) sendo detectado pela maioria dos indivíduos em concentrações extremamente baixas, 2-4 ppb. É letal em concentrações acima de 300 ppm. Danifica o concreto, ferro, além de outros metais.

Nitrogênio amoniacal: normalmente é encontrado nos esgotos e nos efluentes industriais. Nas estações de tratamento esse é produzido a partir da biodegradação dos compostos orgânicos nitrogenados durante o tratamento anaeróbio e também nos lodos ativados. A concentração de detecção do nitrogênio amoniacal e a concentração limite de exposição ocupacional são de 5ppm. Quando presente na atmosfera em concentrações perceptíveis representa um risco potencial na saúde do operador (BUSCA & PISTARINO, 2003).

Aminas: Compostos orgânicos que contêm o grupo amina ($R-NH_2$) detectável em concentrações de 0,2 ppb e responsável pelo “cheiro de peixe” muitas vezes observado (BELLI, 1995)

Indol e escatol: São formados a partir da degradação das proteínas (BELLI, 1995). Apresentam um odor fecal nauseante e são formados por fermentação anaeróbia a partir do aminoácido triptofano. O escatol é um poderoso odorante, percebido no ar a uma concentração de $6,9 \cdot 10^{-7}$ ppm (SCHIRMER, 2004).

Mercaptanas: Compostos orgânicos de enxofre que estão entre os gases odorantes mais ofensivos em se tratando de emissão gasosa, com cheiro detectável em baixas concentrações. Quanto maior o peso molecular da mercaptana, mais intenso é o seu odor (TRUPPEL, 2002).

Ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, álcoois e ésteres: larga variedade de compostos químicos todos com odor desagradável e baixa concentração de detecção (LUDUVICE *et al.*, 1997). Os ácidos de peso molecular mais elevado não têm muito odor por serem pouco voláteis. O cheiro característico dos ácidos alifáticos de peso molecular mais baixo passa progressivamente de forte e irritante, para os ácidos fórmico e acético, a extremamente desagradável para os ácidos butírico, valérico e capríco. Os aldeídos também apresentam odores penetrantes, com o aumento da massa molecular, esses odores vão diminuindo até se tornarem agradáveis nos termos de 8 a 14 carbonos (McMURRY, 1992). Os álcoois mais elementares (metanol, etanol e propanol) são altamente voláteis e de odor característico, uma vez que o grupo OH constitui importante porção da molécula (SOLOMONS, 1994). Os ésteres com cadeias moleculares menores têm odor agradável, sendo muitos deles utilizados na indústria (por possuírem essência natural de frutas).

1.2.2 Impactos dos odores provenientes da ETEI

As emissões odoríferas provenientes das estações de tratamento comprometem os padrões de qualidade do ar, a qualidade de vida dos funcionários e da população vizinha, além da perda de mercadorias. Segundo Nicell (2009), odores podem ocasionar sintomas indesejáveis nas pessoas, que podem variar

desde simples incômodos até efeitos mais graves para saúde. Exposições por tempos maiores a odores podem ocasionar náuseas, dores de cabeça, vômitos, desconforto, perda de apetite, problemas psicológicos, stress emocional, insônia e alta irritabilidade.

1.2.3 Legislação ambiental de compostos de natureza odorífera

Em se tratando das emissões de compostos de natureza odorífera, não há no Rio de Janeiro nenhuma lei que estabeleça limites objetivos de concentração ou de percepção de odores em instalações industriais.

No estado de Santa Catarina, o decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1985, estabelece a proibição da emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Já no estado do Paraná, a resolução SEMA 041/2002 da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) define critérios para o controle da qualidade do ar neste estado e menciona no seu artigo 11º que “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 das substâncias odorantes e redução do odor, com eficiência mínima de 85%”. Esta é, até o presente, a única legislação brasileira que estabelece limites de emissão de odores.

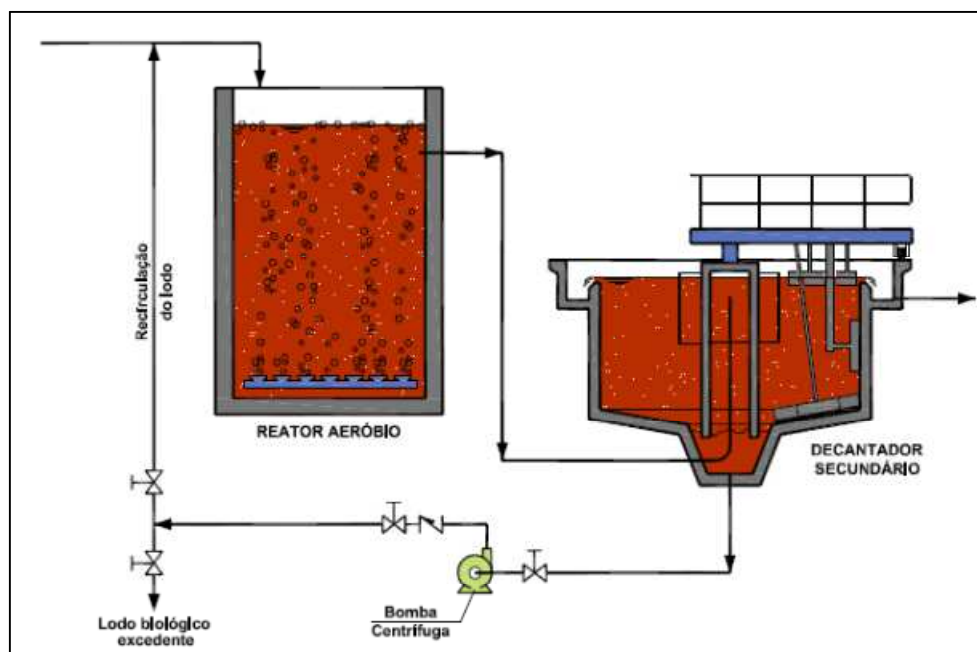
1.3 Biodesodorização de gases odoríferos

1.3.1 Tratamento aeróbio de efluentes pelo processo de lodo ativado

O processo de tratamento aeróbio de efluentes por lodos ativados baseia-se no desenvolvimento de uma cultura microbiológica na forma de flocos em um tanque de aeração, que é alimentada pela carga orgânica contida no efluente a tratar. Os microrganismos degradam a matéria orgânica em compostos mais simples, como CO_2 e água. O reator de lodo ativado pode ser operado em fluxo contínuo e em batelada sequencial, a escolha do processo é feita mediante a disponibilidade de espaço físico, volume de efluente a ser tratado, manutenção mensal, entre outros.

O sistema de fluxo contínuo é o processo convencional de lodos ativados. Possui um reator, denominado tanque de aeração, no qual ocorrem as reações metabólicas das bactérias e a oxidação da matéria orgânica. Em seguida, contém um decantador secundário que garante a sedimentação dos flocos, separando a parte sólida da líquida, de maneira que a parte líquida verte e a parte sólida retorna para o tanque de aeração. Esse retorno do lodo objetiva garantir uma biomassa ativa no sistema, mantendo a concentração ideal de flocos e de bactérias no tanque de aeração (BITTON, 2005; VON SPERLING, 1997). A Figura 1.1 apresenta o esquema do regime de lodos ativados operando em fluxo contínuo.

Figura 1.1 - Modelo esquemático do regime em fluxo contínuo.



Fonte: Autora, 2015.

Uma variação do processo convencional de lodos ativados é o tratamento de biorreatores com membranas (MBR). A unidade com membranas é utilizada para a separação sólido-líquido do licor misto, substituindo a função do decantador secundário no processo convencional. Essa variação do processo convencional gera efluentes de boa qualidade que, na maioria das vezes, é utilizado como água de reuso (SANT'ANNA JÚNIOR, 2011).

O regime por batelada sequencial (RBS) consiste na incorporação de todas as unidades de processos e operações, normalmente associadas ao tratamento convencional de lodos ativados, em um único tanque (Figura 1.2). No RBS ocorrem todas as etapas do tratamento biológico, conseguidos por meio do estabelecimento de ciclos de operação com duração definida (VON SPERLING, 1997; SANTOS *et al.*, 2006). A partir da década de 1970, foram reiniciadas pesquisas visando um melhor entendimento e maior difusão dos reatores com operação intermitente. Na década de 80, esta tecnologia passou a ser aplicada ao tratamento de uma grande diversidade de efluentes, principalmente industriais. A crescente facilidade de automação dos processos de tratamento torna a utilização dos reatores sequenciais em batelada extremamente atrativa, tendo em vista sua grande eficiência na remoção dos poluentes apontada por diversos estudos (VON SPERLING, 1997).

Figura 1.2 - Modelo esquemático do regime em batelada sequencial.

IMAGEM					
FASE DO CICLO	ENCHIMENTO	AERAÇÃO	SEDIMENTAÇÃO	DESCARGA	REPOUSO
OBJETIVO DA FASE	INTRODUÇÃO DO SUBSTRATO	BIODEGRADAÇÃO DO SUBSTRATO	CLARIFICAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO	DESCARTE DO EFLUENTE TRATADO	RESERVA DE TEMPO A TRANSFERIR PARA OUTRA FASE, CASO NECESSÁRIO
ESTADO DA AERAÇÃO	LIGADA OU DESLIGADA	LIGADA	DESLIGADA	DESLIGADA	LIGADA OU DESLIGADA

Fonte: Santos *et al.*, (2006).

A presença de aeração, nos processos de lodos ativados, é importante para o crescimento e o metabolismo dos microrganismos, resultando em um bom funcionamento do sistema. Para a demanda de oxigênio prevista no processo, são necessários aeradores, que garantam o fornecimento de oxigênio, ideal para a biodegradabilidade da matéria orgânica (CODAS, 2001).

Entre os sistemas de aeração mais utilizados, nos processos de lodos ativados, estão os chamados aeradores por ar difuso, cuja introdução do ar atmosférico ou oxigênio puro no efluente ocorre por meio de tubulações ou sopradores. Este sistema está subdividido em sistemas de aeração por aspiração, onde a sucção de ar ocorre devido à presença de uma hélice; e sistema de aeração por difusores porosos, onde há uma membrana, que ao receber ar oxigênio, infla-se, permitindo o alargamento de minúsculas aberturas por onde passa o oxigênio. O sistema de bolhas é classificado conforme o diâmetro de bolha formada, em bolha grossa (diâmetro superior a 6 mm), bolha média (diâmetro entre 3 e 6 mm) e bolha fina (diâmetro inferior a 3mm) (HODKINSON& WILLIANS, 1998).

1.3.1.2 Parâmetros de controle e monitoramento do lodo ativado

1.3.1.2.1 Parâmetros físico-químicos

Alguns parâmetros analisados no afluente podem auxiliar na previsão e controle do potencial de maus odores, são esses: temperatura, OD, pH, DBO e DQO. Mudanças nestes parâmetros podem afetar a ocorrência do odor em função de proporcionar aumento ou diminuição na geração de compostos odorantes e sua consequente maior ou menor transferência para a fase gasosa. Nesse sentido segundo a WEF/ASCE (1995), tem-se que:

- **temperatura:** elevações da temperatura aumentam a taxa de transferência de gases, causando mau cheiro. As taxas de reação biológica em águas residuais são dependentes da temperatura. Em geral, o consumo de oxigênio em águas residuais dobra a cada 10°C acréscimos na temperatura. O aumento da temperatura favorece o aparecimento de condições anóxicas no efluente, colaborando para a formação de gases odorantes.

- **oxigênio dissolvido (OD):** é o principal parâmetro de caracterização dos efeitos da poluição das águas por despejos orgânicos. Águas residuais com elevada concentração de oxigênio dissolvido levarão mais tempo para apresentar condições anóxicas e, conseqüentemente, produzir compostos odorantes. A maior parte do odor produzido em unidades de tratamento pode ser prevenida se a concentração de OD for menor que 1 mg.L⁻¹, caso contrário, haverá o predomínio de processos anaeróbios de biodegradação e ocorrerá a liberação de gases compostos de Sulfeto de hidrogênio (H₂S) e Metano (CH₄)

- **potencial hidrogeniônico (pH):** o pH de águas residuais pode afetar o potencial para o lançamento de compostos odorantes na atmosfera significativamente. Isto ocorre no caso de bases e ácidos fracos como o H₂S, mercaptanas e aminas, compostos tipicamente odorantes. Ácidos fracos são mais propensos de serem

lançados no ar tendo um baixo pH devido à maior proporção de material não-ionizado;

- **Demanda bioquímica de oxigênio (DBO):** representa a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar, através de processos bioquímicos, a matéria orgânica carbonácea. É, portanto, uma indicação indireta do carbono orgânico biodegradável. Um aumento na demanda bioquímica de oxigênio leva ao consumo acelerado do oxigênio dissolvido no meio e um aumento simultâneo na taxa de produção de compostos odorantes. O consumo do oxigênio acelera o desenvolvimento de condições anóxicas ou anaeróbias, próprias à produção de odores;

- **Demanda química de oxigênio (DQO):** mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica. É, portanto, uma indicação indireta do teor de matéria orgânica nos efluentes.

1.3.1.2.2 Relação alimento/microrganismo (A/M)

A relação A/M é um dos parâmetros utilizados no controle do sistema de lodos ativados que se baseia na relação existente entre a matéria orgânica do efluente a ser tratado e a quantidade de microrganismos necessários para degradá-las. A quantidade de matéria orgânica disponível para a alimentação dos microrganismos pode ser medida como DBO ou DQO do afluente a ser tratado. E a quantidade de microrganismos é expressa, normalmente, como sólidos suspensos voláteis no lodo. Esta relação pode ser expressa pela Equação 1.1. Os quais: Q é vazão do efluente utilizado na alimentação do reator ($L d^{-1}$), DBO é a demanda bioquímica de oxigênio do efluente ($g L^{-1}$), V é o volume da unidade aerada do reator (L) e SSV são os sólidos voláteis ($g L^{-1}$).

A razão A/M é expressa em g DBO fornecida por dia/g SSV.

$$A/M = \frac{Q \times DBO}{V \times SSV} \quad (1.1)$$

A faixa de relação A/M no processo pode variar de 0,02 a 5 kg DBO₅/kg SSV.d e os valores convencionais variam, normalmente, entre 0,07 a 1,1 kg DBO₅/kg SSV.d. Valores menores que 0,15 kg DBO₅/kg SSV.d podem indicar pouca disponibilidade de alimento para os microrganismos do processo, já valores acima de 0,15 kg DBO₅/kg SSV.d representam uma alta carga de matéria orgânica em relação à quantidade de microrganismos atuantes no sistema, o que pode ocasionar a saída de matéria orgânica no efluente gerado (JORDÃO e PESSÔA, 2011). Baixas razões A/M implicam em uma quantidade insuficiente de alimento para manter o crescimento dos microrganismos que passam para a fase de respiração endógena. O resíduo obtido em decorrência do metabolismo endógeno é formado em sua maioria por leves cápsulas celulares, resultante de um lodo de baixa qualidade.

No tratamento de efluentes industriais é comum que a relação A/M varie na faixa de 0,15 a 0,30 kg DBO₅/kg SSV.d. Para valores elevados de A/M ocorre predominância de organismos filamentosos (BITTON, 2005), o qual a maior parte do lodo permanece em suspensão, ocorrendo o fenômeno conhecido por *bulking*.

Além da eficiência do sistema, a relação A/M está relacionada com o índice volumétrico do lodo (IVL) e com as características da composição do lodo (CAO *et al.*, 2005).

1.3.1.2.3 Índice volumétrico do lodo (IVL)

Este parâmetro é indicador das características de sedimentação dos lodos. Define-se como sendo o volume ocupado por um grama de sólidos presente no reator, após um período de sedimentação de 30 minutos em uma proveta de 1000 mL. O IVL se define pela Equação 1.2. Os quais V é o volume ocupado pelo lodo após 30 minutos de sedimentação e SS é a concentração de sólidos suspensos no reator, sendo o IVL expresso em mL g⁻¹.

$$IVL = \frac{V}{SS} \quad (1.2)$$

Na literatura encontra-se uma série de valores referencia para este parâmetro. A Tabela 1.5 apresenta os valores de IVL e suas respectivas condições de sedimentabilidade referenciados por Pessôa e Jordão (1985). No entanto, os mesmos autores citam que valores típicos de uma determinada ETE não devem ser comparados aos valores de outra, pois esses valores podem variar de acordo com as características e as concentrações de sólidos suspensos no tanque de aeração.

Tabela 1.5 - Condições de sedimentabilidade e IVL

IVL	Condições de sedimentabilidade	Característica do efluente
<50	Perfeita	Sem turbidez
50-100	Muito boa	Bom
100-200	Tolerável	Perigo de intumescimento e perda do lodo
200-400	Má	Lodo “doente”
>400	Praticamente impossível	Perda total do lodo

Fonte: Pessôa e Jordão (1985).

Segundo Caoet *al.* (2005), o IVL de até 100 mL.g⁻¹ é considerado um valor de boa sedimentabilidade do lodo. Valores superiores a 300 mL.g⁻¹ indicam a péssima capacidade de sedimentação do lodo, podendo ser facilmente eliminado junto com o efluente tratado, na saída do decantador, levando em uma diminuição da capacidade depurativa do sistema.

1.3.1.2.4 Respirometria aplicada a lodos ativados

O método respirométrico foi relatado inicialmente em estudos com lodos ativados por Jenkins (1960), Montgomery (1967) e Eckenfelder (1970). O procedimento para medir a taxa de respiração é simples e a aplicação muito extensa (ANDREOTTOLA *et al.*, 2005). Trata-se da medição e avaliação do consumo de

oxigênio por um sistema biológico em condições experimentais, para que ocorra a oxidação e remoção da matéria orgânica em uma amostra (COPP, 2002).

As reações biológicas podem ser estudadas por meio de métodos respirométricos através do monitoramento da TCO (Taxa de Consumo de Oxigênio) instantânea e pelo conhecimento da produção de biomassa (BERANGER, 2009).

A TCO é apropriada para a determinação das características de biodegradabilidade dos afluentes, da atividade biológica do sistema (ANDREOTOLLA *et al.*, 2005), determinação da taxa de crescimento de bactérias *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*(ABREU *et al.*, 2000), e para a determinação de toxicidade, pois o lançamento de cargas tóxicas resulta em diminuição da TCO (FERNANDES, 2001).

O teste de TCO emprega as variações da taxa de respiração do lodo associado com o tipo de substrato (matéria orgânica biodegradável e compostos tóxicos), do tipo de lodo ativado, e da velocidade de degradação da biomassa (ANDREOTTOLA *et al.*, 2005).

Esta absorção de oxigênio pode ser dividida em duas fases (ANDREOTTOLA *et al.*, 2005):

- i) respiração endógena do lodo - oxigênio necessário na produção de energia, sob a forma de ATP, para a manutenção das funções celulares dos microrganismos presentes no sistema;
- ii) degradação do substrato - consumo de oxigênio pelos microrganismos do sistema, para a degradação da matéria orgânica presente no afluente que chega ao sistema. Esta é conhecida como fase exógena da taxa de absorção de oxigênio e pode ser diferenciada em substrato rapidamente biodegradável, tendo este uma alta velocidade de consumo de O₂ e substratos lentamente biodegradáveis, com velocidade de consumo de O₂ menor que na presença de um substrato rapidamente biodegradável e maior que na respiração endógena.

Os respirogramas são representações gráficas da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo de medição, cujo comportamento permite indicar como a biomassa responde à presença do substrato e algum composto tóxico (FERREIRA, 2002), calculado conforme a equação 1.3. Os quais OD_i representa a concentração de oxigênio dissolvido no instante inicial do teste (mg.L⁻¹), OD_f representa a concentração de oxigênio dissolvido no instante final do teste (mg.L⁻¹) e Δt é a duração do tempo (h). A unidade da TCO é (mg.L⁻¹).h⁻¹.

$$TCO = \frac{(OD_i - OD_f)}{\Delta t} \quad (1.3)$$

O valor da TCO difere consideravelmente entre as indústrias, variando conforme a quantidade disponível de alimentos, nutrientes, micronutrientes e fatores físicos.

Para quantificar a taxa de respiração pelos microrganismos do lodo utiliza-se a taxa específica de consumo de oxigênio (TCOe) (GERARDI, 2006; HENRIQUES & LOVE, 2007), que é apresentada pela equação 1.4. Os quais TCO representa a taxa de consumo de oxigênio ($\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e SSV representa os resíduos não filtráveis voláteis (g/L). A unidade de TCOe é $\text{mgO}_2.\text{g}^{-1}\text{SSV}.\text{h}^{-1}$.

$$TCOe = \frac{TCO}{SSV} \quad (1.4)$$

A TCOe pode ser utilizada como indicador de toxicidade através da inibição da atividade respiratória (HENRIQUES & LOVE, 2007). O consumo de oxigênio pelos microrganismos no sistema de lodos ativados se deve a três fatores: ao consumo de oxigênio pelas bactérias para a sua manutenção (respiração endógena), catabolismo de material orgânico presente no afluente e à oxidação de amônia para nitrito pelas bactérias nitrificantes (HENRIQUES & LOVE, 2007).

1.3.2 Processos biológicos aplicados à remoção de compostos orgânicos voláteis

Os compostos odoríferos nas emissões gasosas, tais como: compostos de nitrogênio, enxofre, solventes e outros compostos orgânicos voláteis (COVs), aparecem em baixíssimas concentrações ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou pg/m^3). Essas concentrações implicam na necessidade de se utilizar processos específicos baseados nas propriedades físico-químicas dos compostos a serem tratados (LE CLOIREC *et al.*, 1991).

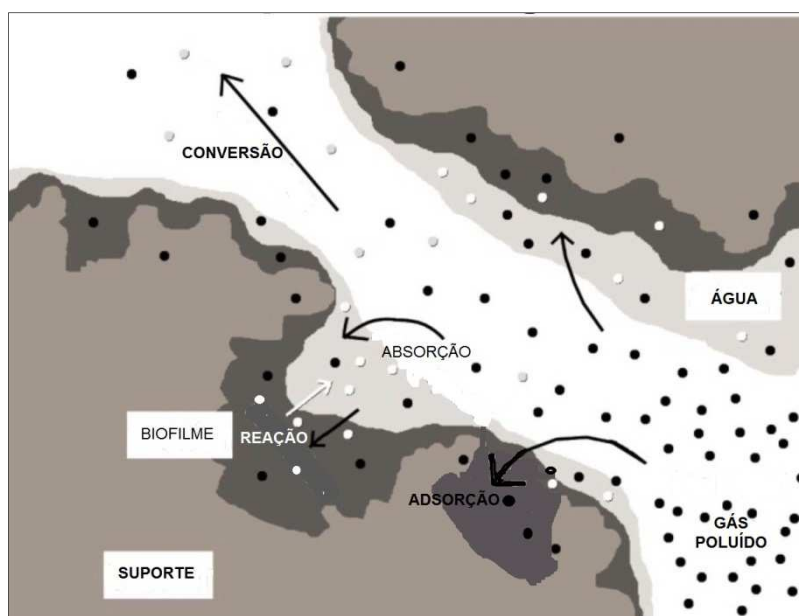
Os Bioprocessos têm demonstrado ser uma tecnologia de custo efetivo na remoção de COV e outros poluentes de correntes gasosas, e além de possuírem

baixo custo de instalação e de operação, são processos benignos ao meio ambiente pelo fato de não usar sistemas que dependam de produtos químicos perigosos (BOWKER, 2000; MUDLIAR *et al*, 2010). Aplica-se o tratamento biológico a produtos biodegradáveis e relativamente solúveis em solução aquosa, geralmente, pouco concentrados e adsorvidos (KOWAL, 1993).

A utilização da técnica de biodesodorização (datada de 1920) implica no contato da biomassa e do substrato, e baseia-se na transferência de compostos voláteis, mal odorantes, para uma fase líquida e, em seguida, na degradação destes por meio de microrganismos.

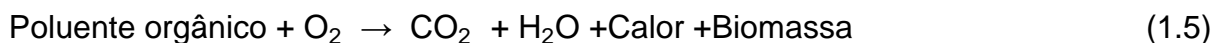
O princípio do mecanismo de degradação dos compostos odoríferos, como apresentado na Figura 1.3, fundamenta-se na possibilidade dos microrganismos (a maioria bactérias, mofo, leveduras ou algas microscópicas) utilizarem os compostos orgânicos voláteis como fonte de carbono para sua biossíntese, e como fonte de energia para a degradação do substrato. Os compostos orgânicos voláteis são absorvidos na fase líquida do reator, adsorvidos no biofilme e oxidados pela biomassa (TAKAGI *et al.*, 1996).

Figura 1.3 - Mecanismo de degradação dos compostos odoríferos pelos microrganismos.



Fonte: Adaptado de Vedova (2008).

Dependendo da natureza dos compostos e dos microrganismos utilizados no biotratamento, os gases odoríferos são degradados em água e gás carbônico, conforme a equação 1.5.

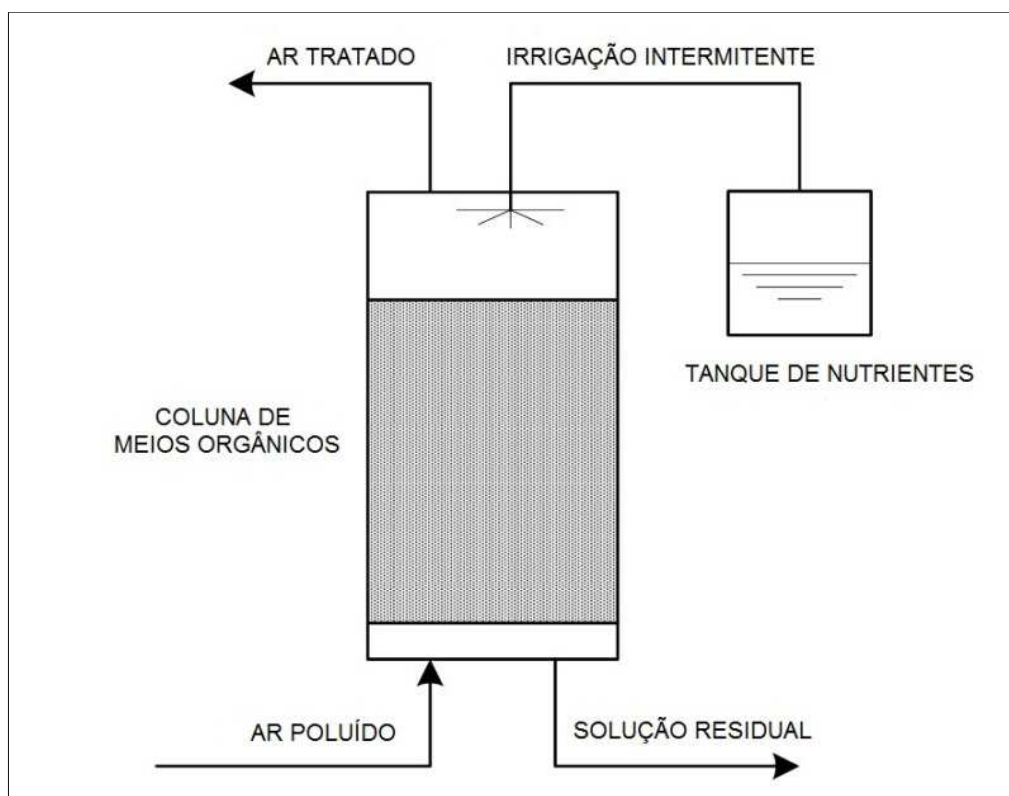


Os biorreatores convencionais utilizados para tratamento de gases odoríferos são classificados em função das características móveis ou estáticas da fase aquosa e da biomassa no interior do reator biológico (KHAN & GHOSHAL, 2000; BOWKER, 2000). Podem ser subdivididos entre aqueles em que as células são livremente suspensas na fase líquida (*bioscrubber*) e aqueles em que as células são imobilizadas dentro de um material inerte (biofiltros e biopercoladores).

1.3.2.1 Biofiltro

Biofiltros são bioreatores nos quais o fluxo de gás poluído úmido passa por meio de uma coluna de leito na qual uma cultura misturada de microrganismo degradadores de poluentes é imobilizada e habitada por microrganismos, por meio da qual ocorre a passagem do ar odorífero, geralmente em sentido ascendente (McNEVIN; BARFORF 2000). A biomassa está fixa, ao longo de todo o processo, no meio de enchimento, formando um biofilme em fase aquosa. Esse tipo de configuração é a mais simples e foi a primeira a ser projetada para remoção de odores (Figura 1.4).

Figura 1.4 - Esquema de tratamento de gases odoríferos em um biofiltro.



Fonte: Adaptado de Lebrero (2008).

As vantagens e desvantagens da biofiltração são apresentadas na Tabela 1.6.

Tabela 1.6 - Vantagens e desvantagens dos biofitros.

	Vantagens	Desvantagens
Reator: Biofiltro	<ul style="list-style-type: none"> • Operação simples; • Baixos custos de investimento e manutenção; • Eficaz no tratamento de odores • Boa eficiência na remoção de compostos com baixa solubilidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Rápida degradação do meio filtrante; • Sensível a variações climáticas; • Impossibilidade de controle de pH e nutrientes; • Excesso de biomassa como subproduto.

Fonte: Kumaret al. (2011)

As taxas de eficiência de remoção dos compostos odoríferos obtidas por meio da biofiltração podem variar de 60% a 95%, tal como apresentada na Tabela 1.7.

Tabela 1.7 - Eficiência de redução estimada para a biofiltração de alguns dos compostos odoríferos.

Parâmetro	Eficiência de remoção (%)
NH ₃	>80
Aminas	>60
H ₂ S	>95
Mercaptanas e compostos sulfurados reduzidos	>90
COVs	<90
Odor	>80

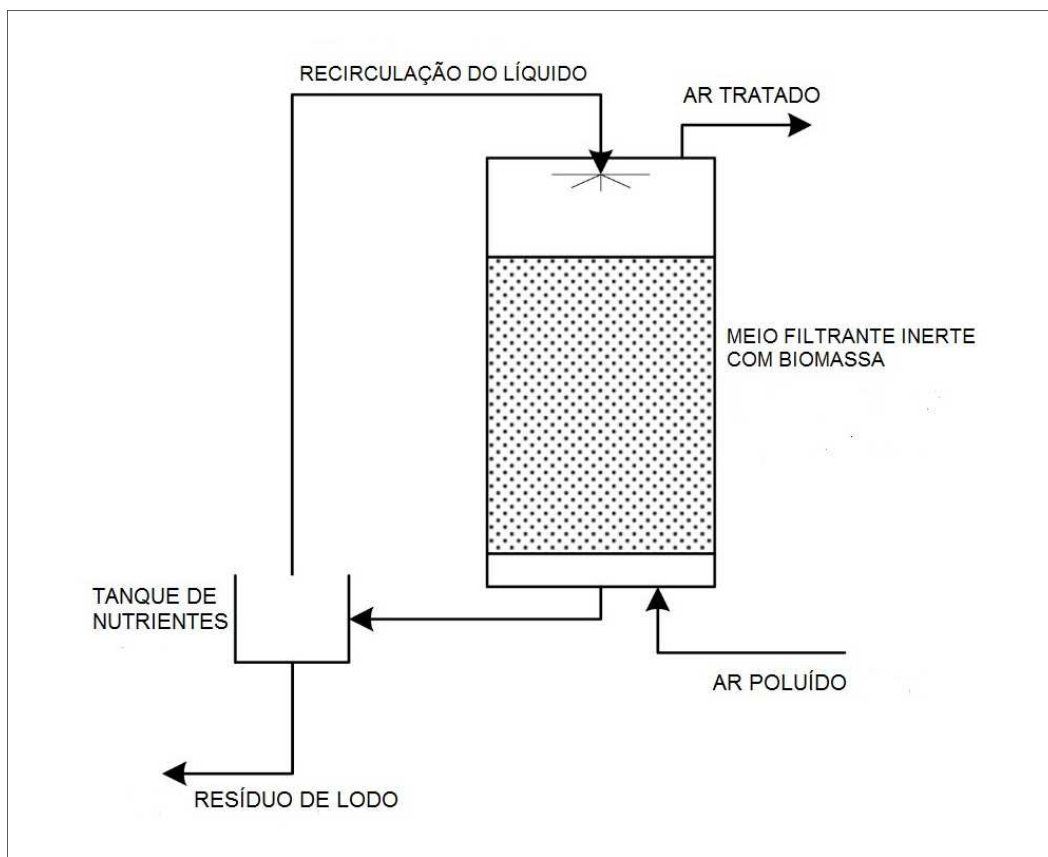
Fonte: Antunes (2006); Easteret *al.* (2008).

1.3.2.2 Biopercolador

Os biopercoladores, também referidos por lavadores biológicos, constituem uma tecnologia semelhante a dos biofiltros. O meio filtrante do reator é constituído por material inerte, poroso, que permite a fixação e desenvolvimento dos microrganismos. A circulação da fase líquida é pulverizada continuamente. A solução aquosa carrega o gás a ser tratado e alimenta o sistema com os nutrientes essenciais requeridos pelos microrganismos (LEBRERO, 2008; MUDLIAR *et al.*, 2010).

Como a umidade é sempre garantida, os materiais filtrantes nesse tipo de sistema são normalmente de origem sintética e inertes, como cerâmica, plástico, rocha, cascalho e vidro (VEDOVA, 2008). A descrição esquemática de um biopercolador é ilustrada na figura 1.5.

Figura 1.5 - Configuração de um biopercolador



Fonte: Adaptado de Omil (2014).

A tabela 1.8 sintetiza as principais vantagens e desvantagens da aplicação dos biopercoladores.

Tabela 1.8 - Vantagens e desvantagens do biopercolador.

	Vantagens	Desvantagens
Reator: Bioscrubber	<ul style="list-style-type: none"> • Configuração simples e flexível; • Possibilidades de controle dos parâmetros de operação (pH, temperatura, etc); • Elevada capacidade de remoção de H₂S; • Melhor capacidade de adaptação dos microrganismos; • Capacidade de tratamento de produtos ácidos gerados pelos COVs; • Rejeição de sub-produtos e substâncias tóxicas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Envolve elevados custos de investimento e manutenção; • Grande produção de biomassa; • Trata apenas compostos solúveis; • Difícil de operar e monitorar; • Possível saída dos microrganismos do reator.

Fonte: Vedova, 2008; Kumaret al., 2011.

As taxas de eficiência de remoção dos compostos odoríferos obtidas por meio do tratamento em biopercoladores podem variar de 80% a 95%, tal como apresentadas na Tabela 1.9. A eficiência de remoção de amoníaco e de odores neste tipo de tratamento é maior quando comparada com o tratamento em biofiltros.

Tabela 1.9 - Eficiência de redução de alguns dos compostos odoríferos estimada em biopercoladores.

Parâmetro	Eficiência de remoção (%)
NH ₃	>95
Aminas	-
H ₂ S	>95
Mercaptanas e compostos sulfurados reduzidos	80-90
COVs	-
Odor	>90

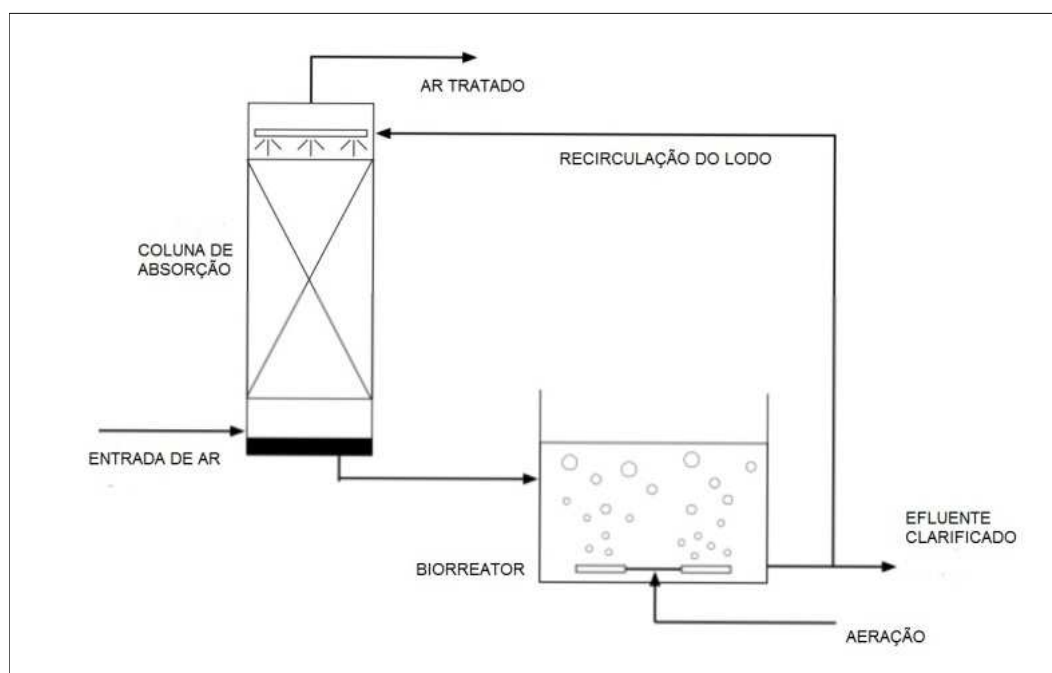
Fonte: Antunes, 2006; Easter et al., 2008; Malhautieret al., 2003.

1.3.2.3 Bioscrubber

Os *bioscrubbers* se diferenciam dos demais reatores pelo fato de os microrganismos serem encontrados livremente suspensos. Surgem como aprimoramento dos biopercoladores, para aumentar a capacidade de absorção dos compostos odoríferos no interior do líquido e prolongar o tempo de contato entre a biomassa e os gases poluentes (MUDLIAR, 2010). A aplicação desse reator é feita para poluentes muito solúveis, com baixa volatilidade e biodegradabilidade lenta (OMIL, 2014).

São reatores que consistem em duas unidades de tratamento. Na unidade de absorção, os gases contaminantes que entram são absorvidos e transferidos para a fase líquida, por meio da técnica de biolavagem. Todavia a adição do leito inerte provê um aumento da superfície de transferência entre a fase dos compostos orgânicos voláteis e a fase aquosa. A fase gasosa lavada é liberada no topo da coluna, enquanto a fase do líquido contaminado separado é bombeada para um biorreator aeróbio (Figura 1.6). O biorreator aeróbio contém microrganismos suspensos, que irão oxidar os COVs (OMIL, 2014; LEBRERO 2008; SCHLEGELMILCH *et al.*, 2005).

Figura 1.6 - Configuração típica das duas unidades de tratamento de um *bioscrubber*.



Fonte: Adaptado de Mudliaret *al.*, 2010.

Tabela 1.10 - Vantagens e desvantagens do *bioscrubber*.

	Vantagens	Desvantagens
Reator: Bioscrubber	<ul style="list-style-type: none"> • Requer volumes pequenos; • Bom controle do processo; • Adaptado para grandes concentrações de poluentes; • Boa estabilidade; • Configuração bem conhecida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Colmatação do meio filtrante devido ao crescimento excessivo da biomassa; • Material filtrante precisa de substituição; • Configuração mais complexa e com maiores custos de investimento e manutenção em relação aos biofiltros.

Fonte: Vedova, 2008; Kumaret *al.*, 2011.

As taxas de eficiência de remoção dos compostos odoríferos obtidas por meio de tratamento em *bioscrubber* são apresentadas na Tabela 1.11, na qual são relacionados os tipos de bolhas utilizadas na aeração do sistema.

Tabela 1.11 - Eficiência de redução de alguns dos compostos odoríferos estimada em *bioscrubber*.

Parâmetro	Eficiência de remoção (%)	
	Bolha fina	Bolha média
NH ₃	-	> 90
Aminas	-	-
H ₂ S	> 99,5	85-92
Mercaptanas e compostos sulfurados reduzidos	-	-
COVs	-	-
Odor	> 99,5	90-95

Fonte: Antunes, 2006; Easter *et al.*, 2006; Malhautier *et al.*, 2003.

A maioria dos *bioscrubbers* são operados com lodo ativado derivado das estações de tratamento de efluentes domésticos (MUDLIAR, 2010).

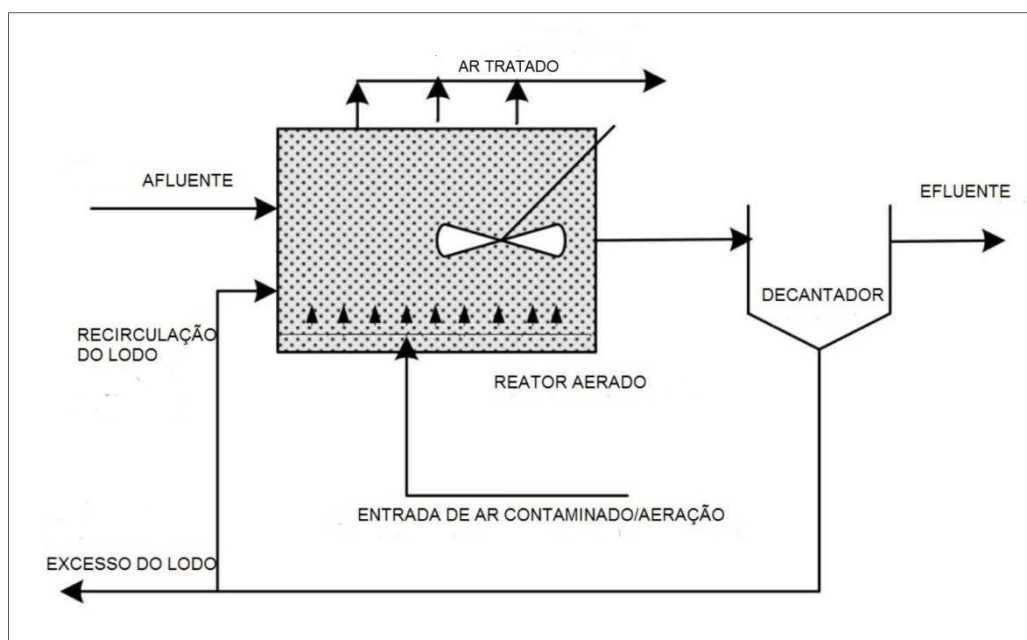
Uma alternativa ao *bioscrubber* é a utilização da difusão do ar odorífero em reatores aeróbios com lodos ativados, pois constitui uma opção econômica aos processos biológicos dedicados ao tratamento de odores (BOWKER 2000; BURGUESS *et al.*, 2001). Omil (2014) ressalta que a difusão em lodo ativado é uma das biotecnologias mais promissoras para o tratamento de emissão gasosa. Assim, pelo fato dessa biotecnologia representar uma alternativa aos tratamentos de odores convencionais, este trabalho versará sobre a utilização da difusão em lodo ativado para o tratamento de odores em ETEI.

1.3.3 Tratamento de compostos orgânicos voláteis por difusão no processo de lodos ativados

O sistema de tratamento de compostos orgânicos voláteis por difusão do ar odorífero em reator aeróbio de lodo ativado consiste na transferência da emissão

odorante para a fase líquida. O ar contaminado coletado da fonte é direcionado, por meio de exaustores, para dentro do tanque de aeração de lodo ativado (Figura 1.7). Uma vez que os gases odorantes são difundidos para a fase líquida, eles são absorvidos pelos microrganismos e, posteriormente, são biodegradados.

Figura 1.7 – Esquema de difusão em reator aeróbio de lodo ativado.



Fonte: Adaptado de Omil, 2014.

O sistema de difusão em lodo ativado consiste em uso de equipamentos de baixo custo e é especialmente vantajoso em ETE que possui sistema baseado em aeração e com espaço territorial limitado. Além dessas vantagens, esse tipo de tratamento possui um circuito pequeno de gás, evita o entupimento da coluna de absorção e também, o excesso de acúmulo da biomassa (OMIL, 2014; LEBRERO 2008). Como desvantagens, o sistema é propício à corrosão, entupimento de difusores de ar e possui restrição na taxa de fluxo do ar a ser tratado (LEBRERO, 2008; MUDLIAR, 2011).

Essa biotecnologia tem demonstrado alta redução de substâncias odoríferas (Tabela 1.12).

Tabela 1.12 - Eficiência de redução de alguns dos compostos odoríferos estimada no sistema de difusão de ar em lodo ativado.

Substâncias	Eficiência de remoção (%)	
	Bolha fina	Bolha média
NH ₃	-	100
Aminas	-	-
H ₂ S	> 99,5	92
Mercaptanas e compostos sulfurados reduzidos	-	90
COVs	-	90
Odor	> 99,5	> 95

Fonte: adaptado de Bowker, 2000.

Lebrero *et al.* (2010) confirmaram o potencial do sistema de lodo ativado como uma robusta e eficiente biotecnologia para tratamento de odores em estação de tratamento de efluentes, obtendo eficiência maior que 95% na remoção de H₂S, butanol e tolueno.

Posteriormente, Lebrero *et al.* (2011) fizeram uma avaliação comparativa de biofiltração e lodo ativado para a redução de odor e concluíram que, ao aumentar a carga dos poluentes (H₂S, butanona, tolueno e α – pineno) na entrada dos biorreatores, o sistema de difusão em lodo ativado apresentou índices de eficiência mais estáveis do que o biofiltro na remoção dos COV's.

Há na literatura carência de estudos sobre a avaliação da performance do sistema de difusão em lodo ativado e de dados sobre a sua robustez e efetividade na redução de odores e compostos orgânicos voláteis (LEBRERO *et al.*, 2011).

1.4 Técnicas de amostragem de compostos gasosos

A escolha da técnica de amostragem é baseada pela integridade dos gases e vapores coletados; pela adaptação do processo de amostragem à técnica analítica; e pela estabilidade dos gases e vapores sem que haja perda nas paredes do sistema de amostragem (VIGNERON, 1991).

1.4.1 Amostragem sem concentração

A amostragem sem concentração é empregada quando se é possível a análise direta do gás, quando a concentração dos compostos no ar é suficientemente elevada de modo a permitir sua caracterização. Para essa amostragem, utilizam-se mostradores do tipo: sacolas plásticas, frascos de vidros e *containers* metálicos.

1.4.1.1 Sacolas plásticas

Os materiais geralmente utilizados são o teflon, poliéster (mylar), polivinil(tedlar), entre outros. A coleta dos gases é realizada por intermédio de uma válvula fixa na sacola a qual puxa o gás com o auxílio de uma bomba. Essas sacolas adaptam-se bem às coletas de gases uma vez que a adsorção pelas suas paredes é baixa. É possível a reutilização das sacolas mediante uma limpeza com ar puro, verificando-se a ausência de compostos residuais (VIGNERON, 1991).

1.4.1.2 Frascos de vidro

Os frascos de vidro são normalmente munidos de dois registros, sendo geralmente preenchidos pelo método de aspiração ou por depressão. O volume desses frascos varia de 0,25 a 3 L. São geralmente utilizados nas coletas de gases inertes, não sendo recomendados para gases reativos (LE CLOIREC; FANLO; DEGORGE-DUMAS, 1991).

1.4.1.3 Cilindro metálico

Em relação ao cilindro metálico, normalmente são de aço inox, sendo utilizados na coleta de gases inertes. O volume varia de 1 a mais de 30L. Apresentam uma excelente estabilidade ao armazenamento dos gases hidrocarbonetos, mesmo a concentrações inferiores a 25 ppb (LE CLOIREC *et al.*, 1991).

1.4.2 Amostragem com concentração

Se a concentração dos compostos no ar for inferior aos limites de detecção dos instrumentos analíticos é necessária a pré-concentração dos gases. A amostragem com concentração é feita por meio de métodos de absorção e adsorção dos compostos odorantes contidos nas emissões gasosas.

1.4.2.1 Adsorção - Amostragem em meio sólido

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

Dentre os adsorventes utilizados estão disponíveis o carvão ativado, a sílica gel e polímeros porosos sintéticos. Esses materiais adsorvem uma grande variedade de substâncias e apresentam a vantagem de serem estáveis da amostragem até a estocagem (LE CLOIREC *et al.*, 1991). A Tabela 1.13 apresenta alguns adsorventes e suas utilizações para os compostos ou famílias.

Tabela 1.13 - Compostos ou famílias odorantes e seus adsorventes.

Compostos ou família odorantes	Adsorventes
Ácidos orgânicos	Carbotrap, XAD, Tenax
Compostos orgânicos	Carvão ativado
Amônia	Na ₂ CO ₃ 5% sobre Chromosorb
Aminas	Sílica gel ativada
Álcool	Sílica gel ativada
Mercaptanas e polienxofres	Carvão ativado, Tenax
Formaldeídos	Piridina em supelpack

Fonte: Adaptado de Le Cloirecet *al.*(1991).

Após a adsorção dessas substâncias, faz-se necessária a técnica de dessorção química ou térmica.

1.4.2.1.1 Dessorção química

A dessorção química é usada, por exemplo, para retirada dos analitos fortemente adsorvidos em um adsorvente sólido, que possui um alto fator de retenção e também atividade catalítica. A extração dos analitos é feita, comumente,

com solventes que possuem afinidade com o analito retido. Wania *et al.* (2003) e Yamashita *et al.* (1993) afirmaram em seus trabalhos, que a retirada dos compostos orgânicos retidos em sólidos adsorventes pode ser realizada com solventes, como o metanol e diclorometano. Em geral, a dessorção química enfrenta grandes problemas, tais como o uso de grandes volumes de solventes orgânicos, a toxicidade, além da necessidade de longos tempos de extração e o risco de perdas na etapa de concentração do analito. No entanto, Baltussen *et al.* (1999) apontaram duas importantes vantagens: primeiro, a técnica utiliza condições simples de extração, atenuando a decomposição dos analitos, e a segunda é que, uma vez que utilizado um solvente adequado, é possível realizar a extração simultânea de compostos polares e apolares. Mesmo com o advento das técnicas mais modernas de análise e com algumas restrições, diversos grupos têm realizado pesquisas utilizando dessorção química

1.4.2.1.2 Dessorção térmica

A dessorção térmica é uma técnica de separação física que utiliza o calor para aumentar a volatilidade dos contaminantes, que são removidos da matriz sólida, por volatilização e enviados, em geral, diretamente para a coluna cromatográfica para a separação. É aplicado tipicamente para determinação de compostos orgânicos voláteis, vapores de materiais sintéticos ou compostos de aromas, fragrâncias de alimentos, etc. As principais vantagens em relação à técnica de extração usando solventes são: sensibilidade, reutilização dos amostradores, baixos limites de detecção, eliminação do uso de solventes (que são tóxicos e podem causar interferências nos picos cromatográficos), grande potencial para a automatização do processo de injeção e eliminação da exposição ocupacional do analista. Dentre as desvantagens estão a manipulação da amostra durante a extração no modo off-line, que pode causar a contaminação da amostra e o consumo de toda amostra em uma análise. No entanto, como toda a amostra é transferida para o dessorvedor ocorre um aumento relativo à sensibilidade da técnica provocando o abaixamento do limite de detecção e do tempo de amostragem (BOEKER *et al.*, 2010; FABRIZI *et al.*, 2013).

Na maioria dos instrumentos de dessorção térmica, as tarefas são executadas automaticamente, seguindo as seguintes etapas: (a) dessorção de analitos do cartucho; (b) concentração dos analitos em uma armadilha fria ou criogênica e (c) injeção da amostra em cromatógrafos a gás (PENG; BATTERMAN, 2000)

1.4.2.2 Absorção - Amostragem em meio líquido

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

As soluções absorventes permitem uma captura rápida e integral dos gases a serem analisados. O volume da solução varia de 5 a 200 ml. A vazão do gás absorvido é da ordem de 100L/h durante o borbulhamento. As soluções absorventes são escolhidas em função da natureza dos compostos capturados e dos tipos de análise a serem feitas. A Tabela 1.14 demonstra os compostos odorantes e as soluções absorventes específicas na captura dos gases (LE CLOIREC *et al.*, 1991). A solução de ácido clorídrico permite a captura da amônia e das aminas, o bissulfito de sódio captura os aldeídos e cetonas. O cloreto de mercúrio e o acetato de zinco capturam o gás sulfídrico e as mercaptanas.

Tabela 1.14 – Compostos odorantes e suas soluções absorventes.

Compostos odorantes	Soluções absorventes
SO ₂	H ₂ O ₂
NH ₃	HCl 10,1N ou H ₃ BO ₃ 0,5%
Aminas	HCl 0,1N
Aldeídos e Cetonas	NaHSO ₃ 4%
H ₂ S e Mercaptanas	HgCl 4%, Acetato de zinco

Fonte: Adaptado de Le Cloirecet *al.*(1991).

1.5 Métodos para análises qualitativa e quantitativa de gases odoríferos

Pelo fato dos odores emitidos no ar consistirem de diferentes compostos odorantes, formando uma mistura complexa de substâncias que não são facilmente determinadas, e as respostas aos odores serem subjetivas, não há um método universalmente aceito para quantificação e qualificação de odor (GOSTELOW & PARSONS, 2001). Como exemplos de análises laboratoriais da concentração de determinado composto odorante, tem-se a análise sensorial (olfatométrica), nariz eletrônico, olfatômetros, análises físico-químicas (gravimétrica, volumétrica, colorimétrica, cromatografia gasosa).

1.5.1 Olfatometria

A avaliação dos odores por meio da olfatometria está fundamentada no sistema olfativo do ser humano, encarregando-o de discriminar e identificar os corpos odorantes. Esta avaliação emprega o sistema olfativo em conjunto com um instrumento que dilua amostra de ar odorante com amostras de ar sem odor e determina a intensidade de odores. Por ser uma medida psicofísica, sofre limitações pelo fato que o nariz humano é um instrumento essencialmente qualitativo, permitindo obter as medidas quantitativas em conjunto com aparelhos complementares. O objetivo dessas medidas é determinar a concentração do odor. A técnica mais comum é a determinação do limiar olfativo, que corresponde a uma concentração que pode ser distinguida por 50% dos monitores como livre de odor. Então a amostra a ser analisada é sucessivamente diluída até que se possa encontrar o limiar olfativo. A essa concentração correspondente assume-se como sendo igual a 1 UO/m³ (unidades de odor por metro cúbico). Conseqüentemente, a concentração do odor original da amostra corresponde ao número de diluições requerido para obter o limite de odor (GOSTELOW & PARSONS, 2001).

1.5.1.1 Olfatômetros

O olfatômetro é um aparelho que permite a diluição de uma mistura odorante com um gás inodoro. As amostras diluídas são apresentadas a um júri de pessoas, com a finalidade de se determinar o limite de percepção (Hangartner *et al.*, 1998).

De acordo com Miner (1995) e Le Cloirec *et al.*; (1991), alguns parâmetros são necessários para determinar as amostras pelo aparelho. Entre esses, a taxa de diluição da amostra deve ser variável de 10 a 10.000 vezes; na saída do olfatômetro, a velocidade da respiração não deve ultrapassar de 1,2 m³/h (0,33 L/s), na inalação da amostra não deve variar de 2 m³/h (0,56 L/s). O olfatômetro deve ter um meio que facilite a limpeza para evitar-se uma eventual contaminação; a natureza dos materiais que estão em contato com a amostra não deve propiciar reações de adsorção, sendo o teflon o material mais usado; e a vazão de saída no aparelho deverá estar na ordem de 2m³/h.

1.5.2 Nariz eletrônico

O nariz eletrônico é baseado num conjunto de sensores químicos. Esses sensores são caracterizados pela seletividade e sensibilidade de uma ampla variedade de compostos (WILLERS *et al.*, 2004). A discriminação é conseguida através da aplicação de técnicas de reconhecimento padrão, de acordo com uma base de dados pré-existente de medições de amostras conhecidas. Boa discriminação também pode ser alcançada quando o conjunto é substituído por um único sensor dinamicamente orientado (BOS, 2004). O sistema de sensor consiste de uma ordem de sensores desenvolvidos utilizando-se uma série de materiais, dentre os quais óxidos de metais, ondas acústicas na superfície do detector, fibras óticas, polímeros, com aplicações em indústrias de cosméticos e perfumarias, indústria de alimentos, e ainda no controle da poluição olfativa do meio ambiente (STUETZ *et al.*, 1999). Dentre as principais vantagens oferecidas pelo nariz eletrônico, tem-se a facilidade de operação do aparelho, a rapidez do resultado, o baixo custo e a possibilidade de transportar o analisador.

1.5.3 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas identificam e quantificam os compostos responsáveis pelos odores. A Tabela 1.15 apresenta os métodos de análises físico-químicas dos compostos odoríferos.

Tabela 1.15 - Método de análises físico-químicas dos compostos odoríferos.

Compostos odorantes	Métodos
H ₂ S	Iodométrica, Gravimétrica Colorimétrica e CG
Mercaptanas	Gravimétrica CG/EM
SO ₂	Volumétrica CG/EM
NH ₃	Volumétrica CG/EM
Aminas	Volumétrica CG/EM
Aldeídos - Cetonas	CG/EM
Álcoois	CG/EM

Fonte: Adaptado de Martin &Laffort, 1991.

1.5.3.1 Análise Gravimétrica

Essa análise é utilizada para dosar o gás sulfídrico e as mercaptanas por meio do borbulhamento e precipitação do cloreto de mercúrio, sendo este quantificado sob a forma de H₂S (MARIS & LAPLANCHE, 1995).

1.5.3.2 Análise Volumétrica

Essa análise é realizada em efluente que contém H_2S ou SO_2 por meio do método de Reich que consiste em medir o volume do gás necessário para descolorir uma solução de iodo (MARTIN & LAFFORT, 1991). Nos casos específicos de SO_2 determina-se o índice de poluição gasosa ácida, transformando o SO_2 em H_2SO_4 em soluções de água oxigenada. A acidez é medida por meio de uma solução de borato de sódio. Para os compostos nitrogenados as soluções de borbulhamento em HCl podem ser medidas pelo método Kjeldhal (MARTIN & LAFFORT, 1991).

1.5.3.3 Análise Colorimétrica

Na análise colorimétrica utilizam-se tubos preenchidos com diferentes reagentes que reagem com a família do composto odorífero. Ao passar a corrente gasosa, uma reação colorimétrica é produzida. Essa reação é uma referência da concentração do poluente no gás (LE CLOIREC *et al.*, 1991). Essa análise é usada apenas para os compostos em solução líquida, como exemplos: o NH_3 capturada em HCl (Norma da AFNOR NF T 90-015), o H_2S para colorir o papel impregnado de acetato de chumbo (MARTIN & LAFFORT, 1991).

1.5.3.4 Cromatografia Gasosa

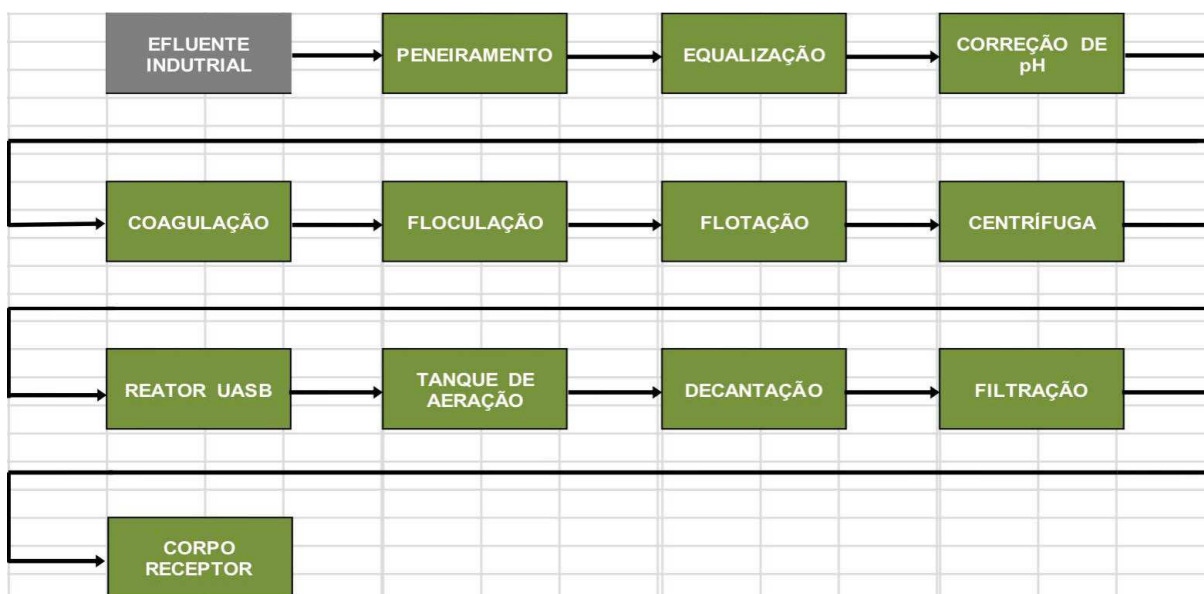
O método de cromatografia gasosa, é um método analítico de alta precisão, avalia a concentração de vários compostos simultaneamente. A característica volátil dos compostos odorantes faz com esse método seja o melhor para a quantificação dos odores. Trata-se de um método físico-químico de separação, baseado na volatilidade de compostos químicos na amostra. Se a identificação química individual de todos componentes da amostra é desejável, então é necessária a associação de um espectrômetro de massa (MS) a um cromatógrafo a gás (CG). Porém, podem-se

identificar substâncias químicas específicas apenas com o CG por meio de um método comparativo, utilizando-se amostras padrões(ASCE e WEF, 1995).

2 METODOLOGIA

O sistema experimental foi realizado em uma Estação de Tratamento de Efluentes Industriais - Alimentícios (ETEI), de um condomínio industrial que fabrica molhos, sorvetes, bolos e chocolates, supervisionada pela empresa Tecma – Tecnologia em Meio Ambiente. Essa Estação localiza-se no bairro Jacarepaguá, do município Rio de Janeiro, RJ e consta de unidades de pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário (Figura 2.1) e unidade de desaguamento do lodo gerado.

Figura 2.1 – Fluxograma simplificado da ETEI.



Fonte: Autora, 2015.

As unidades de coagulação, floculação, flotação, o reator UASB, o tanque de aeração e a centrífuga são fechadas e possuem o sistema de captação de gás, como mostram as Figuras 2.2 e 2.3.

Figura 2.2- Tratamento primário do efluente na estação.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 2.3 - Tratamento secundário do efluente na estação.



Fonte: Autora, 2005.

2.1 Estudo de caso e amostragem

Com o intuito de avaliar o biorreator aeróbio piloto no controle de odores, o biorreator foi levado à ETEI-alimentícios para ser monitorado, e alimentado no regime de batelada. Os procedimentos descritos a seguir foram realizados nos dias 14, 21, 23 e 30 do mês de julho de 2015. Foram coletadas amostras de lodo ativado do biorreator piloto, para o estudo dos parâmetros físico-químicos, e transportadas para o laboratório da Tecma. Os testes de IVL e de Respirometria foram realizados na área de estudo. As amostras de absorção dos gases voláteis foram realizadas *in situ* e posteriormente analisadas no laboratório da Tecma. As amostras de adsorção dos gases em tubos de carvão ativado também foram feitas *in situ*, porém, analisadas no laboratório da Central Analítica Fernanda Coutinho do Instituto de Química da UERJ. Todas as amostras foram armazenadas e transportadas para os laboratórios em caixa de isopor com gelo.

2.2 Concepção do biorreator aeróbio piloto

O biorreator aeróbio piloto, projetado em material polipropileno, tendo altura de 30 cm e largura de 40 cm, hermeticamente fechado, com volume de 12 L, possuindo volume útil de 7 L, foi provido de sistema de aeração submersa. A transferência de ar atmosférico ocorreu por meio de 2 compressores de ar para aquário (2,5 W) da marca Seven Star, série 6000, cada um com 2 difusores porosos de bolha fina (diâmetro da bolha inferior a 3 mm), com vazão de ar entre 0,020 - 0,120 m³/min. O reator também constou de duas mangueiras de silicone: entrada e saída do gás, acopladas a um rotâmetro da marca ASA que regulava a vazão de ar.

2.3 Partida e operação do biorreator

O biorreator aeróbio piloto operou nos dias de amostragem em modo batelada. Em cada dia, coletavam-se 7L de lodo ativado no tanque aeróbio da própria Estação de Tratamento, os quais foram transferidos posteriormente para dentro do reator piloto. Uma vez que todas as condições estivessem satisfeitas, como: pH, temperatura, OD e a alimentação, iniciava-se o borbulhamento do gás odorífero coletado diretamente da tubulação geral de captação de gases gerados nas unidades de tratamento da estação (Figura 2.4). A aeração mecânica manteve-se constante.

Figura 2.4 - Operação do biorreator aeróbio piloto.



Fonte: Autora, 2015.

2.4 - Controle e monitoramento do Lodo Ativado

2.4.1 Parâmetros físico-químicos

As análises dos parâmetros físico-químicos do lodo ativado foram realizadas conforme Tabela 2.1. Algumas analisadas in loco, como: temperatura interna e ambiente, oxigênio dissolvido e pH. Outras realizadas no Laboratório da empresa TECMA, como: DQO, DBO₅, sólidos fixos e voláteis.

Tabela 2.1: Procedimentos e métodos dos parâmetros físico-químicos.

Parâmetro	Procedimento	Método descrito por AWWA	Referência
Temperatura	Termômetro comum	2550 Temperature	APHA, 2005
pH	pHmetro (potenciométrico)	4500 H B Electrometric	APHA, 2005
OD	Oxímetro	4500 O G Membrane Electrode	APHA, 2005
Sólidos voláteis e fixos	Ignição a 550 ^o C	2540 E Fixed and Volatile Solids Ignited at 550 ^o C	APHA, 2005
DBO ₅	5 dias de incubação	5210 B. 5-Day BOD	APHA, 2005
DQO	Refluxo fechado método colorimétrico	5220 D. Closed Reflux, Colorimetric	APHA, 2005

Fonte: Autora, 2015.

2.4.2 Relação A/M

Este é um dos parâmetros mais utilizados para o controle do sistema de lodos ativados. Baseia-se na relação existente entre a matéria orgânica do efluente a ser tratado e a quantidade de microrganismos necessários para degradá-la. A relação A/M foi calculada conforme a Equação 1.1 visto anteriormente na secção 1.3.1.2.2:

$$A/M = \frac{Q \times DBO}{V \times SSV} \quad (1.1)$$

na qual:

A/M = Relação alimento/microrganismo (Kg DBO₅/ Kg SSV.d)

Q = Vazão média de alimentação (L/dia)

DBO₅ *afluente* = Demanda bioquímica de oxigênio do afluente do reator aeróbio(mg/L)

V = Volume da unidade aerada do reator (L)

SSV = Sólido suspenso volátil (mg/L)

2.4.3 Teste de sedimentabilidade – IVL

Para o teste de IVL foi coletada uma amostra de lodo fresco homogeneizado no reator e colocada em uma proveta de 1000 mL. Após 30 minutos de sedimentação, como mostra a Figura 3.5, foi analisado o volume em mL ocupado por 1 grama (g), de acordo com a Equação 1.2 visto anteriormente na secção 1.3.1.2.3.

Figura 2.5 - Volume do Lodo após 30 minutos de sedimentação



Fonte: Autora, 2015.

$$IVL = \frac{V_{30}}{X_e} \times V_p \quad (1.2)$$

na qual:

IVL = Índice volumétrico do lodo ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)

V_{30} = Volume ocupado pelo lodo após 30 minutos

X_e = Concentração de sólidos na amostra (SSV ou SST)

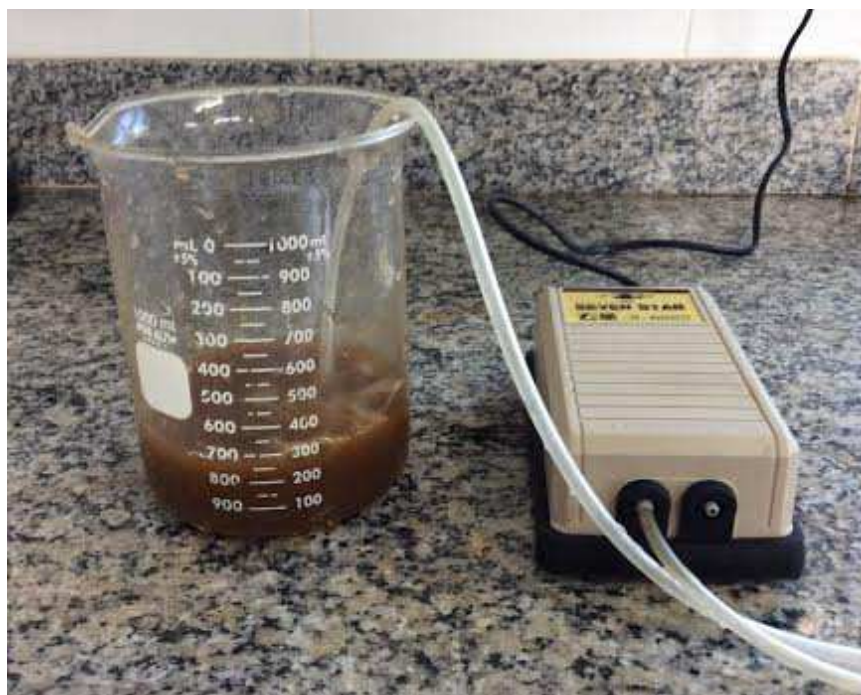
V_p = Volume do líquido na proveta (mL)

2.5 Análise da biomassa por meio do Teste de Respirometria

Nesse teste foi medida a taxa de oxigênio consumido (TCO) em um determinado intervalo de tempo, em triplicata. O método utilizado foi adaptado de Eckenfelder (1970).

Foram retirados 300 mL de lodo homogeneizado do reator para serem colocados em um béquer. Houve a adição de 0,15 mL de solução de sacarose a 30% dentro do béquer, que posteriormente foi deixado sob aeração durante 15 minutos, conforme mostra a Figura 2.6.

Figura 2.6 - Aeração do lodo para o teste de Respirometria.



Fonte: Autora, 2015

Depois de aerada, a amostra foi transferida para um frasco de DBO de 300 mL e mantida sob agitação constante de um agitador magnético marca Quimis, modelo Q-221-1 (Figura 2.7). O consumo de oxigênio foi determinado por um oxímetro da marca YSI, modelo 55A, por um período de 10 minutos, sendo as anotações do teor de oxigênio feitas a cada 30 segundos, com auxílio de um cronômetro.

Figura 2.7 – Determinação do consumo de oxigênio.



Fonte: Autora, 2015.

Os cálculos de TCO e TCO_e foram realizados conforme as Equações 1.3 e 1.4 visto anteriormente na secção 1.3.1.2.4.

$$\text{TCO} = \frac{(\text{OD}_i - \text{OD}_f)}{\Delta t} \quad (1.3)$$

na qual:

TCO = Taxa de Consumo de O₂ (mg.L⁻¹.h⁻¹)

OD_i = Oxigênio Dissolvido no instante inicial do teste (mg.L⁻¹)

OD_f = Oxigênio Dissolvido no instante final do teste (mg.L⁻¹)

Δt = Duração do teste (h)

$$\text{TCO}_e = \frac{\text{TCO}}{\text{SSV}}$$

1.4

na qual:

TCO_e = Taxa de Consumo de Oxigênio específica ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

TCO = Taxa de Consumo de O_2 ($\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

SSV = Sólido Suspenso Volátil (mg.L^{-1})

2.6 Absorção dos gases em solução aquosa

Para avaliação da concentração da matéria orgânica dos gases, antes e depois do tratamento, utilizou-se a técnica de absorção de gases em solução aquosa. As coletas dos gases foram realizadas em triplicatas por meio da aparelhagem Trigás, de forma direta na tubulação geral de captação de gases da ETEI e na saída do biorreator aeróbio. Os gases foram fixados pelo borbulhamento em solução de produtos químicos, adicionados em frascos borbulhadores distintos e interligados entre si. As metodologias de análises e procedimentos necessários para a coleta e preservação das amostras obedeceram aos padrões descritos em APHA`s (2005).

O primeiro frasco continha 100 mL de dicromato de potássio e os demais, 100 mL de água. Após a verificação dos ajustes de todas as ligações, foi conectada em uma extremidade a bomba de vácuo, e na outra extremidade, o tubo de silicone para a condução dos gases captados direto da tubulação geral de captação de gases da ETEI (Figura 2.8).

Figura 2.8 - Absorção da matéria orgânica dos gases captados na tubulação geral da ETEI.



Fonte: Autora, 2015.

A fim de analisar a eficiência do biorreator aeróbio no tratamento dos gases, foram captados gases provenientes da saída do biorreator aeróbio, pós-tratamento, como mostra a Figura 2.9.

Figura 2.9 - Absorção da matéria orgânica dos gases captados na saída do biorreator aeróbio.



Fonte: Autora 2015.

A determinação da vazão volumétrica de ar atmosférico amostrado foi verificada e anotada, conforme a Equação 2.1. Adotou-se a duração de 40 minutos para a realização da coleta dos gases, numa vazão de ar de 6L/min.

$$G = \frac{(Q \times t)}{1000} \quad 2.1$$

Na qual:

G = Volume de ar atmosférico amostrado, m³

Q = Vazão de ar, L/min

t = tempo da amostragem, min.

2.6.1 Determinação da DQO dos gases

As concentrações da matéria orgânica calculadas por meio da DQO dos gases foram analisadas por meio da oxidação em solução de dicromato de potássio 0,25 em meio ácido e posteriormente foi feita uma determinação titulométrica. Após o arraste de gás, a solução de dicromato de potássio que havia no frasco do trigás foi transferida para um balão de fundo chato de 250 mL, este foi conectado a um condensador e levado a uma chapa de aquecimento por 30 minutos em refluxo (para completar a oxidação dos ácidos orgânicos solúveis).

Foi adicionado na amostra 3 gotas de indicador – Ferroin e depois essa amostra foi titulada com solução de Sulfato Ferroso amoniacal até a virada do indicador para castanho. O mesmo procedimento foi realizado com o branco.

A demanda química de oxigênio foi calculada mediante a Equação 2.2.

$$DQO = \frac{(V_b - V_a) \times 8000 \times N}{V} \quad 2.2$$

na qual:

DQO = demanda química de oxigênio (mg O₂/L)

V_b = mL do titulante gasto com o branco

V_a = mL do titulante gasto com a amostra

N = Normalidade da solução de dicromato

2.7 Análise das emissões odoríferas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM): Adsorção de gases em tubos de carvão ativado

Este capítulo foi dividido em três etapas.

1^a- Caracterização química das emissões odoríferas e determinação do tempo e vazão de coleta, realizados nos dias 30/06 e 08/07. Estes foram determinados mediante as coletas das amostras dos compostos odorantes adsorvidas nos tubos de carvão ativado, de forma direta na tubulação geral de captação de gases da ETEI e na saída do biorreator aeróbio (pós-tratamento), com o auxílio de uma bomba a vácuo e um medidor de vazão. A metodologia aqui aplicada teve como princípio o método de amostragem de COV proposto pela Usepa (1999), no Método TO-17 (*Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes*), que padroniza a metodologia de amostragens gasosas sobre cartuchos adsorventes. Os tubos de carvão ativado foram levados para o laboratório para a realização dos procedimentos de dessorção química, adaptados de Yamashita *et al.* (1993), e análises de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (CG-EM).

2^a- Coleta e análise das amostras em triplicata, realizadas nos dias 14/07, 21/07 e 23/07. Após a determinação do tempo e vazão de coleta, as amostras dos

compostos odorantes foram coletadas em triplicata, antes e após o tratamento dos gases e levadas para o laboratório para análises de eficiência do tratamento.

3ª - Indução de substâncias (solventes) durante o tratamento dos gases para o acompanhamento da biodegradação dos mesmos, realizada no dia 30/07. Foram selecionadas quatro substâncias de acordo com a caracterização química das emissões da ETEI para serem induzidas e coletadas durante o tratamento dos gases ocorrido no biorreator aeróbio piloto, com a finalidade de acompanhar a biodegradabilidade desses compostos. Pingou-se uma gota de cada substância (acetato de etila, álcool isobutílico, 4-metil-pentan-2-ona e tolueno) dentro de um lavador de gás para que estas fossem arrastadas junto com os gases coletados da tubulação geral, seguindo a metodologia de adsorção no tubo de carvão ativado. Para o tratamento desses solventes, uma mangueira do lavador de gás foi introduzida dentro do biorreator aeróbio piloto e o gás obtido pós-tratamento foi adsorvido na saída do biorreator.

As análises realizadas foram relacionadas na Tabela 2.2. Todas as coletas encontram-se ilustradas nas seções seguintes.

Tabela 2.2 Relação das análises realizadas.

Data de amostragem	Análises realizadas
30/06 08/07	CG/EM - caracterização das emissões odoríferas; determinação do tempo e vazão de coleta.
14/07 21/07 23/07	CG/EM - análises das amostras em triplicata dos compostos odorantes emitidos na estação.
30/07	CG/EM - análises das amostras em triplicata dos solventes induzidos.

2.7.1 Tubos de carvão ativado como amostradores para os compostos odorantes

Os tubos utilizados na coleta das amostras de gases para posteriores análises por dessorção química foram da marca SKC, série 226-09, com 90 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro, com 400 mg de carvão ativado de fibra de coco na camada analítica (Secção A) e 200 mg de carvão ativado na camada de controle (Secção B) (Figura 2.10).

Figura 2.10- Tubo de vidro contendo carvão ativado.



Fonte: Autora, 2015.

2.7.2 Amostragem direta

O tubo de amostragem utilizado para a adsorção de gases a serem tratados teve suas extremidades abertas durante o ato da coleta, os quais foram acoplados, no leito principal, a entrada de gás da tubulação geral, controlada pelo rotâmetro e, no leito secundário, a bomba de sucção de ar. Conforme a Figura 2.11.

Figura 2.11 - Adsorção dos gases coletados direto na tubulação geral de gases da Estação.



Fonte: Autora, 2015.

O tubo de amostragem utilizado para a adsorção de gases pós-tratamento teve em seu leito principal uma mangueira conectada vindo da saída do biorreator aeróbio, acoplada a um rotâmetro, e no seu leito secundário, a bomba de sucção de ar. Conforme a Figura 2.12.

Figura 2.12 – Adsorção dos gases captados na saída do biorreator aeróbio, pós-tratamento.



Fonte: Autora, 2015.

Para a adsorção das substâncias induzidas (antes do tratamento), a mangueira da saída do lavador de gás foi acoplada no leito principal do adsorvente. Conforme a Figura 2.13.

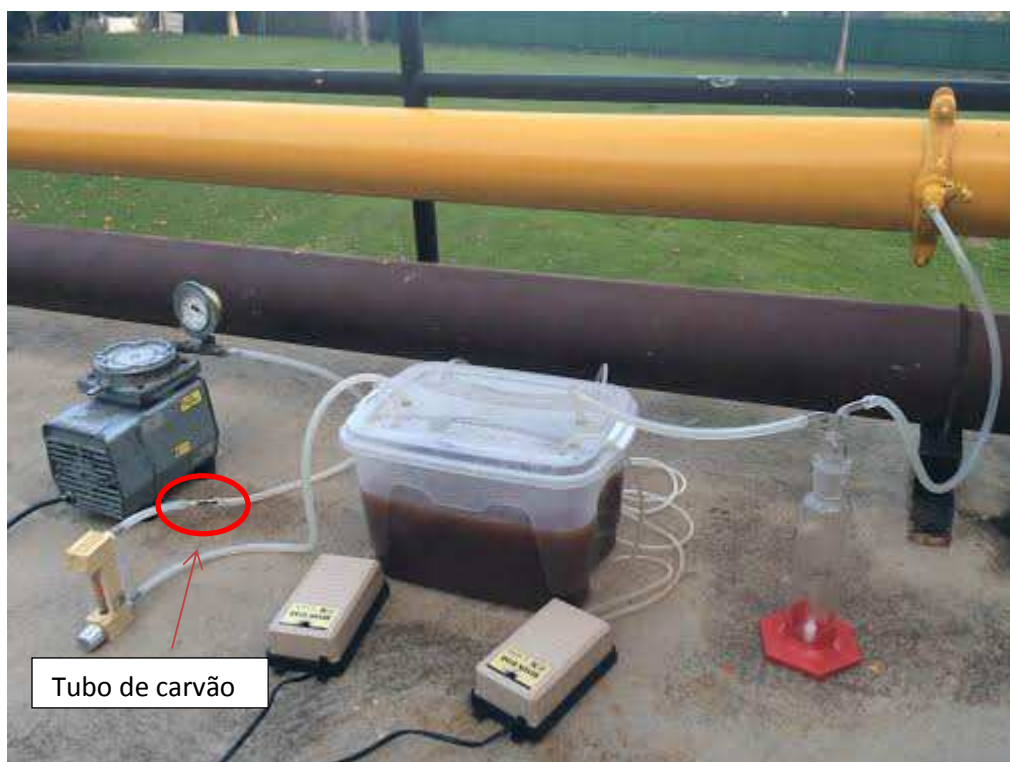
Figura 2.13 - Adsorção das substâncias induzidas no tubo de carvão ativado.



Fonte: Autora, 2015.

Para a adsorção das substâncias induzidas (pós-tratamento), a mangueira da saída do lavador de gás foi introduzida dentro do biorreator aeróbio piloto e em seguida o gás foi capturado pelo leito principal do adsorvente, com o auxílio da bomba de sucção de ar. Conforme a Figura 2.14.

Figura 2.14 - Adsorção das substâncias pós-tratamento no tubo de carvão ativado.



Fonte: Autora, 2015.

Considerando o tempo de amostragem ideal para a adsorção dos compostos por meio de estudos preliminares e indicação da vazão no método TO-17 (EPA, 2001), os gases foram coletados durante 40 minutos, numa vazão de 6L/min no tubo de carvão. E os gases com as induções das substâncias foram coletados no período de 10 minutos, devido ao aumento das concentrações das substâncias. Após o término das amostragens, os tubos de carvão ativado foram devidamente lacrados com fita Teflon e tampas de vedação (Figura 2.15).

Figura 2.15 - Tubo de carvão ativado com tampas de vedação.



Fonte: Autora, 2015.

2.7.3 Dessorção química dos gases

Para o procedimento de dessorção dos compostos orgânicos voláteis, os tubos foram rompidos para a retirada do carvão ativado contido na camada analítica e de controle e, em seguida, foram transferidos para diferentes *vials*, contendo 1,0 mL de solvente diclorometano em cada um (figura 2.16).

Figura 2.16 - Procedimento de rompimento do tubo de carvão ativado para dessorção química dos compostos orgânicos voláteis.



Fonte: Autora, 2015.

Posteriormente os *vials* foram inseridos num béquer e colocados dentro de um aparelho de ultrassom da marca Unique, modelo USC-700, durante 20 minutos. Conforme mostrado na Figura 2.17.

Figura 2.17 - Vials com solvente e carvão ativado durante o processo de ultrasson.



Fonte: Autora, 2015.

2.7.4 - Equipamento e condições das análises cromatográficas

Os extratos obtidos em diclorometano após a dessorção química foram analisados por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) acoplada à espectrometria de massas (EM).

As análises por CGAR-EM procederam da seguinte forma: as amostras após extraídas foram injetadas no cromatógrafo gasoso (456-GC, BrukerDaltonics Inc.) acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolar (Scion MS-TQ, BrukerDaltonics Inc.), disponível na Central Analítica Fernanda Coutinho (IQ/UERJ), mostrado na Figura 2.18.

Figura 2.18 - Cromatógrafo gasoso de alta resolução acoplado a um espectrômetro de massas (CGAR-EM).



Fonte: Autora, 2015.

As condições utilizadas nas injeções foram: Sistema CG/EM Bruker 456-GC - Coluna: fase fenil (5%) metil polisiloxano (95%), BR-5MS (30m x 0.25mm x 0.25 μ m); Modo de injeção: Split 1:100; Temperatura do injetor: 150°C; Gás de arraste: Hélio, fluxo constante (0,8 mL/min); Volume injetado: 2.0 μ L; Temperatura do forno: 40°C (2min) / 60°C à 1°C/min/80°C à 20°C/min; Temperatura da fonte de íons: 230°C, 70 eV; Temperatura da interface: 250°C; Faixa de massas: 30-300 Da.

Para análise e identificação dos picos nos cromatogramas foram realizadas avaliações utilizando o software MS *Workstation* da Bruker (MSWS 8: System Control – Bruker GC/MS). O cálculo de área foi obtido através da soma da integração de todos os picos na faixa cromatográfica de 2.80 – 7.00min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo encontram-se os resultados e as discussões dos parâmetros de controle e monitoramento do biorreator aeróbio piloto, dos testes de Respirometria, da análise de DQO dos gases e da análise de cromatografia gasosa, realizados durante o período de estudo.

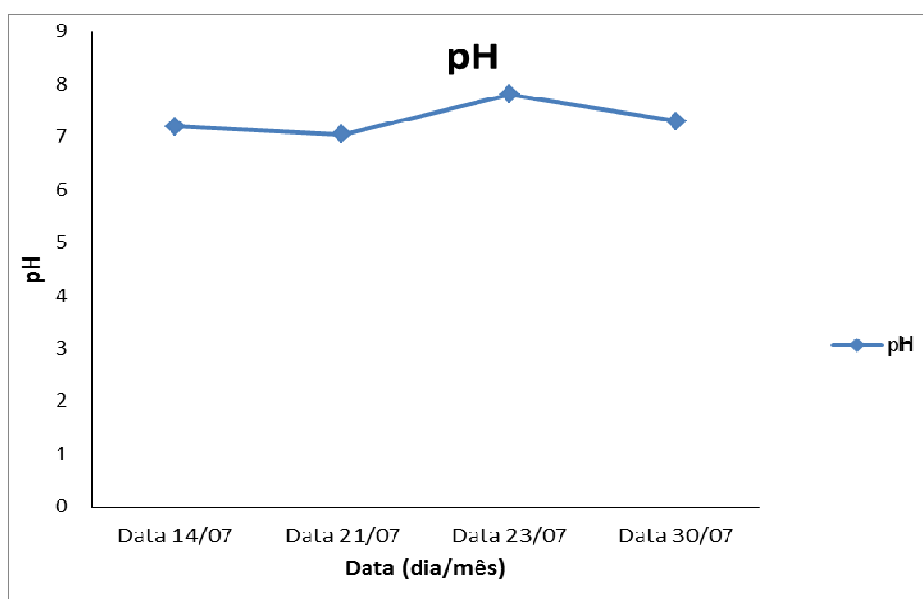
3.1 Parâmetros de controle e monitoramento

3.1.1 Parâmetros físico-químicos

O reator aeróbio piloto de lodo ativado mostrou uma grande estabilidade em sua eficiência, já que houve pequenas oscilações entre os valores dos parâmetros físico-químicos, durante os dias de amostragem.

A Figura 3.1 apresenta as variações dos valores de pH dentro do reator biológico no período analisado.

Figura 3.1 – Variações do pH.

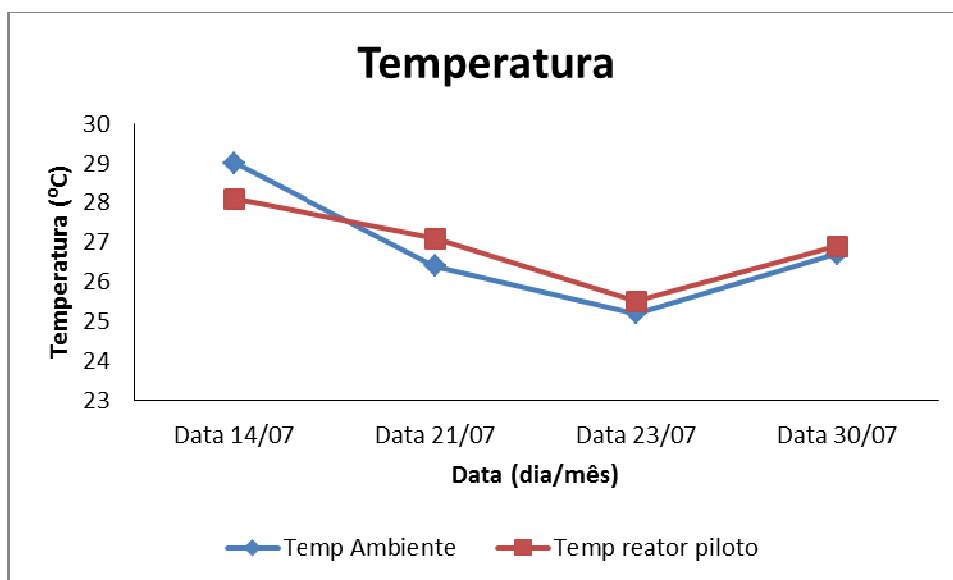


Verificou-se que o pH dentro do biorreator aeróbio manteve-se na faixa neutra, entre 7,08 e 7,34, mantendo-se, portanto, um pH dentro da faixa aconselhada por Class (2007) e Metcalf&Eddy (1991). A maioria das bactérias não tolera pH acima de 9,5 ou menor que 4,0 (METCALF & EDDY, 1991).

Segundo Silva Filho (2009), os valores extremos de pH (muito ácidos ou muito alcalinos) podem danificar a massa biológica no reator, a qual é responsável pela depuração da matéria orgânica. Beranger (2009) concluiu que a alteração do pH para valores não críticos, pode levar o lodo a uma maior atividade metabólica como defesa ou resistência às modificações do meio fazendo com que este consuma uma maior quantidade de oxigênio.

A Figura 3.2 apresenta as variações da temperatura ambiente e as variações da temperatura interna do reator aeróbio piloto, as quais estiveram na faixa de 25,2°C a 29°C.

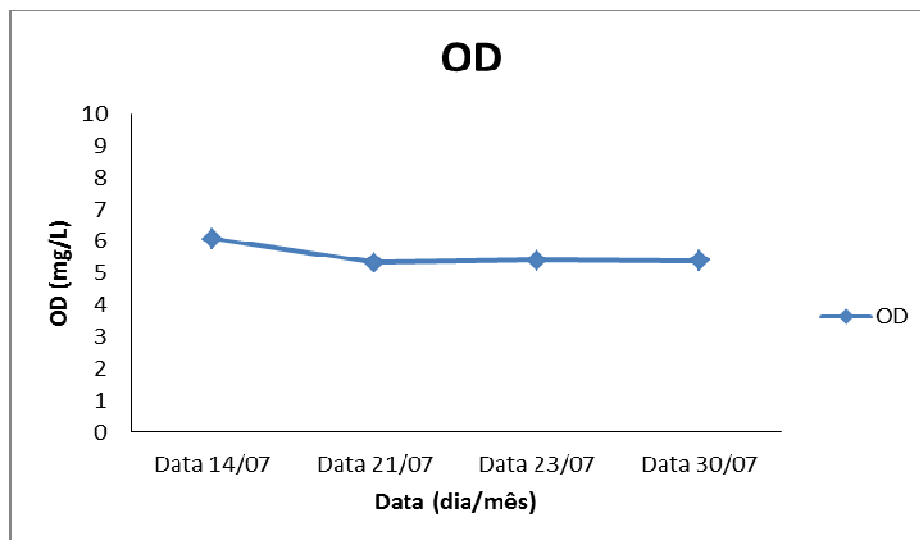
Figura 3.2 - Variações das temperaturas ambiente e interna do reator aeróbio piloto.



Assim como os valores de pH, os valores de temperatura, tanto a ambiente, quanto a interna do reator aeróbio piloto estão dentro do recomendado por Beranger (2009). A atividade dos microrganismos decresce com a diminuição da temperatura o que acarreta em uma queda na redução de DBO. Conforme citado por Sperling (2002), as reações químicas e biológicas tendem a acelerar com o aumento da temperatura, a qual deve ser mantida abaixo de 40°C.

A Figura 3.3 demonstra o comportamento estável de oxigênio dissolvido dentro do biorreator aeróbio piloto. Os valores de OD estiveram na faixa de 5,34 mg/L a 6,08 mg/L.

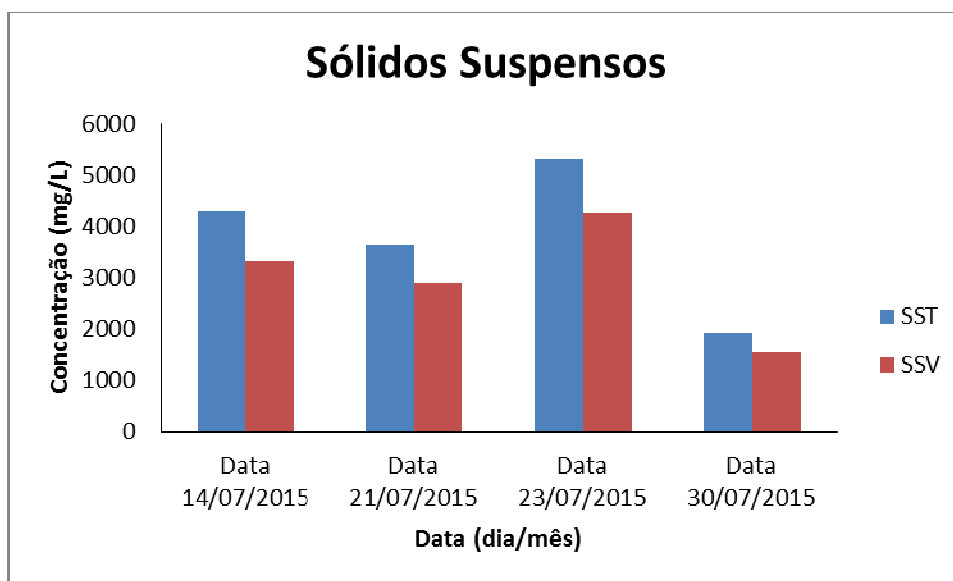
Figura 3.3 – Concentrações de oxigênio dissolvido.



Os valores obtidos estão um pouco acima da faixa recomendada na literatura. Jenkinset *al.* (2003) recomendam valores de OD na faixa de 2,00 mg/L a 4,00 mg/L. Teores de oxigênio dissolvido menores que 0,5 mg/L resultam em uma incompleta oxidação bioquímica da matéria orgânica, o que, conseqüentemente, gera um aumento de DBO no efluente. Para Class (2007), teores baixos de OD também podem causar perdas de massa biológica com a morte de microrganismos, causando odores desagradáveis. Valores superiores a 4 mg/L prejudicam o desenvolvimento de microrganismos e também a sedimentação do lodo, impedindo-o de se espessar. Além disso, valores acima do ideal podem representar um consumo de energia desnecessário. A partir do resultado do dia 14/07, houve a preocupação de reduzir o fornecimento de OD, atuando sobre os dispositivos de aeração, neste caso os compressores.

A Figura 3.4 mostra as concentrações dos sólidos suspensos totais e dos sólidos suspensos voláteis encontrados dentro do reator aeróbio piloto, durante o período do estudo. As concentrações de SST encontram-se na faixa de 1.930 mg.L⁻¹ a 5.320 mg.L⁻¹, e as de SSV entre 1.555mg.L⁻¹ a 4.282 mg.L⁻¹.

Figura 3.4 - Concentrações de sólidos suspensos totais e voláteis.



Com exceção do dia 23/07, as concentrações de SSV encontram-se em conformidade com Jordão e Pessôa (2011), o qual cita que o SSV poderá estar na faixa de 2.000 - 4.000 mg.L⁻¹.

As Figuras 3.5 e 3.6 representam graficamente os valores de DBO e DQO do lodo ativado, respectivamente, obtidos na entrada (antes do tratamento aeróbio) e na saída (depois do tratamento aeróbio) do tanque de aeração da ETEI.

Houve uma redução considerável dos valores de DBO₅ e DQO depois do tratamento. A eficiência do tratamento da DBO₅ variou de 98,8% a 99,3% e a da DQO variou de 91,5% a 98,8% na etapa do lodo ativado.

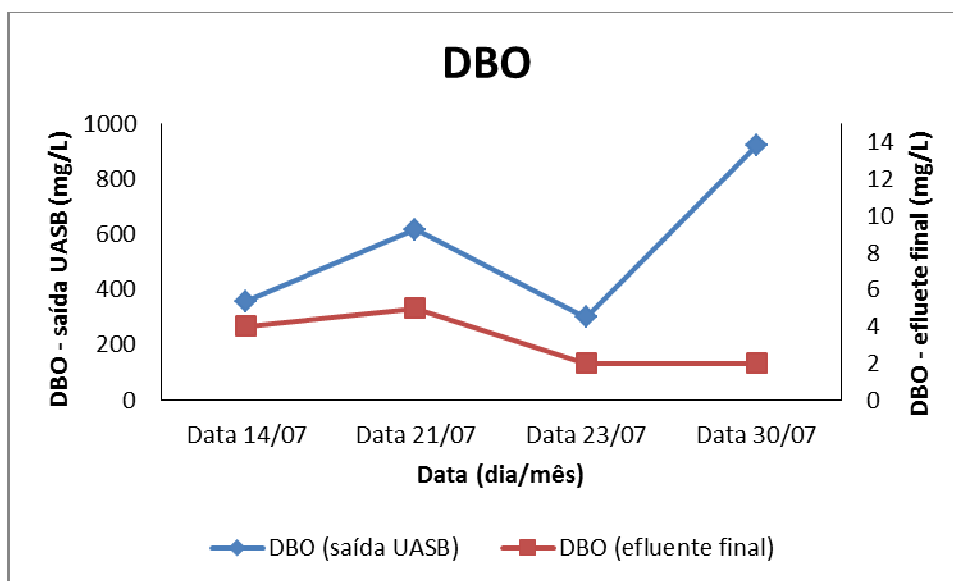
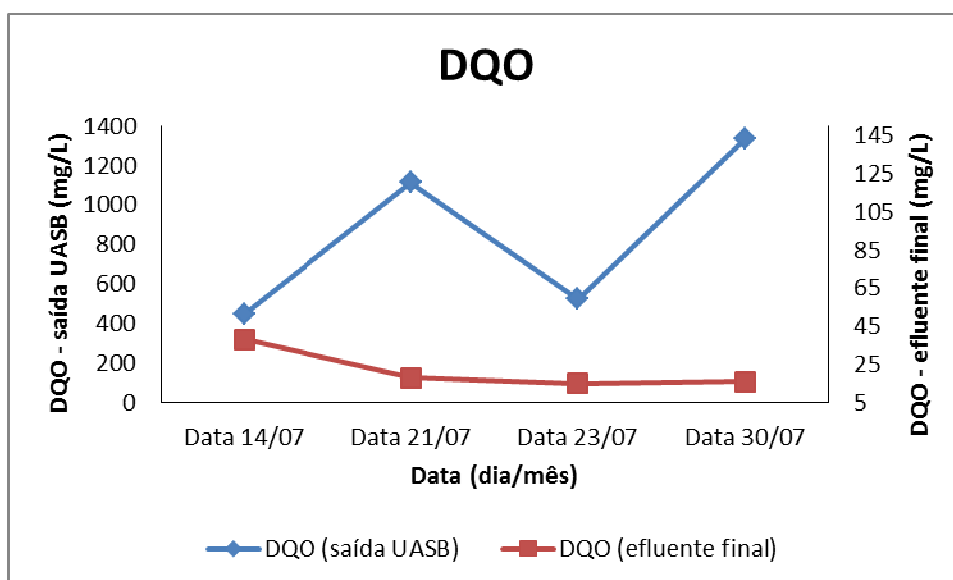
Figura 3.5 - Variações dos índices de DBO₅.

Figura 3.6 - Variações dos índices de DQO.



A DBO₅ inicial apresentou valores entre 299 mg.L⁻¹ a 815 mg.L⁻¹, enquanto que a DBO₅ final atingida apresentou valores em torno de 2mg.L⁻¹ a 5mg.L⁻¹, resultando em uma média de 4 mg.L⁻¹. Esses resultados de tratamento encontram-se dentro do limite exigido de DBO₅ pelo órgão ambiental (INEA-RJ) e da Resolução CONAMA n° 430 (2011), a qual cita redução mínima de 60%.

Já a quantidade consumida de oxigênio que oxidou quimicamente a matéria orgânica inicial, a DQO inicial, variou de 448 mg.L⁻¹ a 1334 mg.L⁻¹, enquanto que a

DQO final apresentou valores de 15 mg.L^{-1} a 38 mg.L^{-1} , resultando em uma média de 22 mg.L^{-1} .

Os resultados de DBO_5 e DQO deixam claro que o tratamento biológico por lodo ativado foi eficaz para o tratamento de efluentes de indústrias alimentícias.

3.1.2 Relação A/M

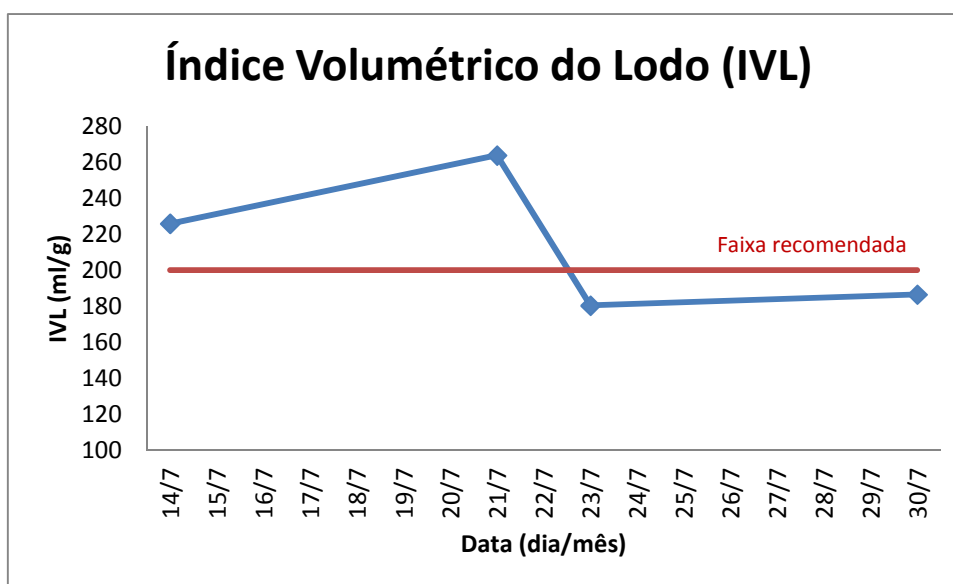
Os valores da relação A/M nos dias 14/07 e 23/07 estavam baixos, na ordem de $0,03 \text{ KgDBO/KgSSV.dia}$. Já nos dias 21/07 e 30/07, os valores de A/M estavam dentro da faixa comum para tratamento de efluentes industriais, a $0,17 \text{ KgDBO/KgSSV.dia}$ e $0,27 \text{ KgDBO/KgSSV.dia}$, respectivamente, resultando em elevadas reduções de DBO.

Apesar dos valores baixos da relação A/M prejudicarem a eficiência de tratamento, o sistema robusto de lodo ativado foi capaz de contribuir para as condições de reduções de DBO no efluente, conforme observado no capítulo anterior.

3.1.3 Índice Volumétrico do Lodo (IVL)

Durante a fase de coleta de dados, observou-se diferentes condições de sedimentabilidade do lodo ativado do reator aeróbio piloto. A Figura 3.7 apresenta os valores de IVL, que variam de 180 mL.g^{-1} a 263 mL.g^{-1} .

Figura 3.7 – Valores de índice volumétrico do lodo (IVL).



Os lodos utilizados no biorreator piloto durante os dias 14 e 21/07 apresentam uma má sedimentabilidade, segundo os critérios de Jordão e Pessoa (2011) e Von Sperling (2002), visto que os valores de IVL ultrapassam a faixa de 200 mL.g^{-1} .

Claas (2007) cita que o lodo de má sedimentabilidade e compactação possui características de um lodo jovem ou do intumescimento do lodo filamentoso e de altas cargas aplicadas.

Os lodos utilizados nos dias 23 e 30/07 apresentaram uma sedimentabilidade tolerável, por não ultrapassarem a faixa de 200 mL.g^{-1} .

Van Haandel e Marais (1999) asseguram que o lodo não deve ultrapassar 50 mL.g^{-1} de IVL, para possuir uma sedimentabilidade boa e não acarretar em problemas nas ETEs, pois o lodo com boa sedimentação é fundamental para clarificação do efluente final. Von Sperling (2002) sugere uma ampliação desse valor para 100 mL.g^{-1} .

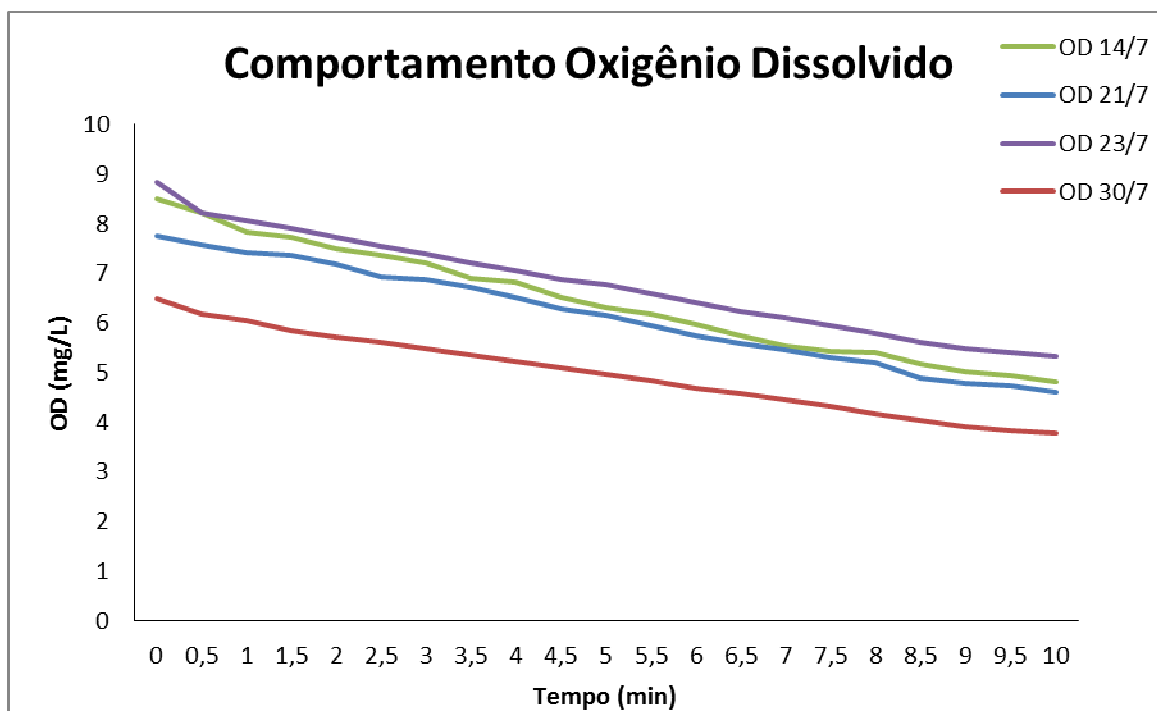
Nesse sentido, torna-se imprescindível o controle operacional da relação A/M dentro do tanque de aeração. As ocorrências de baixas razões de A/M, observadas em alguns dias de operação na ETEI, implicam em uma fase de respiração endógena dos microrganismos (MEDEIROS, 2005). Com isso, os flocos biológicos são formados, em sua maioria, por leves cápsulas celulares, resultando em um lodo de baixa qualidade.

Apesar das oscilações das condições de sedimentabilidade do lodo, não houve prejuízo no desempenho do biorreator piloto para o tratamento dos gases odoríferos, conforme será mostrado adiante.

3.2 Respirometria do lodo

No decorrer dos testes de respirometria realizados com o lodo ativado do biorreator aeróbio piloto, a taxa de OD decaiu lentamente devido ao baixo consumo de OD pelos microrganismos representado pela pequena diferença dentre os valores de OD inicial e o OD final, conforme pode se notar na figura 3.8.

Figura 3.8 - Comportamento da concentração do oxigênio dissolvido.



Esse baixo consumo de oxigênio dissolvido pode ser ocasionado pela relação A/M baixa e pela presença de substâncias surfactantes e detergentes encontradas no lodo ativado. Esses produtos, utilizados para limpeza em geral nas indústrias alimentícias da ETEI, podem causar toxicidade no sistema por afetar a estrutura molecular e a atividade celular da biomassa (COPP, 2002; FERNANDES *et al.* 2001).

O baixo consumo de OD influencia diretamente na diminuição dos resultados de TCO e TCOe. Segundo Adreottola *et al.* (2005) o oxigênio dissolvido consumido pelos microrganismos ao longo do teste está diretamente associado ao crescimento da biomassa e remoção do substrato.

Segundo Henrique e Love (2007) as análises de TCOe podem servir como indicadores de toxicidade por meio da inibição da atividade respiratória dos microrganismos do lodo ativado.

Os valores médios das TCO e TCOe obtidos nos testes em triplicada durante os dias de pesquisa podem ser observados nas Figuras 3.9 e 3.10, respectivamente. Nas Tabelas do Apêndice A foram reunidos os resultados das tabelas de acompanhamento de todos os testes de respirometria realizados durante o presente estudo, sendo incluídos também os valores das TCO e de TCOe para cada teste.

Figura 3.9 - Valores médios das TCO obtidos nos testes de respirometria em triplicada.

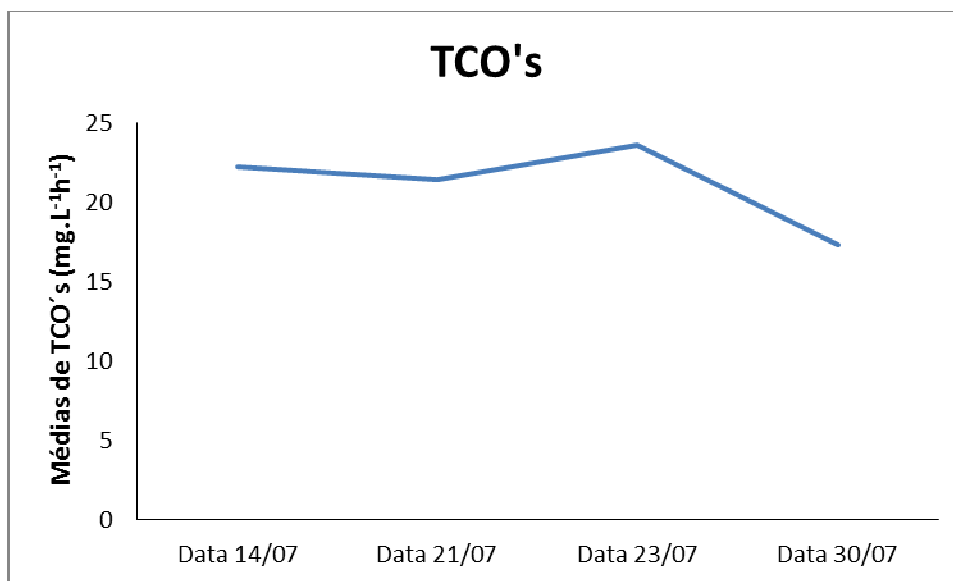
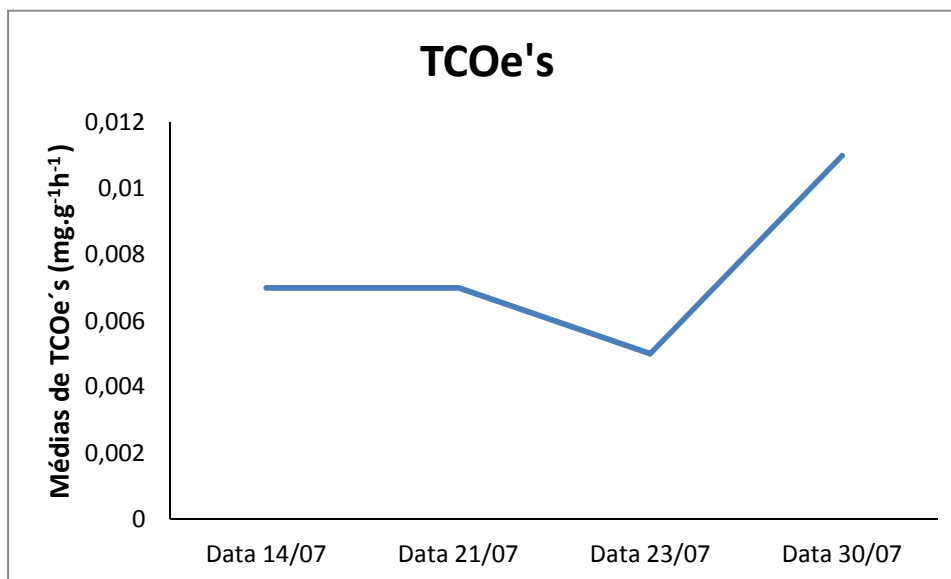


Figura 3.10 - Valores de TCOe's médios obtidos nos testes de respirometria em triplicada.



Os valores de TCO obtidos, variam de $17,28 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à $23,66 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A partir das análises de TCO foram calculadas as TCOe's. Os resultados de TCOe apresentados variam de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ à $0,01 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Esses valores foram relativamente baixos quando comparados com os valores encontrados por Costa (2009). Segundo esse autor, os resultados de TCOs em efluentes alimentícios sem contaminantes variaram de $21,36 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ a $77,40 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, e em efluentes com contaminantes, as TCO's variaram de $5,88 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ a $62,40 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Esses resultados podem estar relacionados tanto aos incrementos de agentes intoxicantes, quanto ao o efeito da relação A/M. Quando a relação A/M proporciona a inabilidade da biomassa frente à geração de energia, há uma diminuição do valor da taxa de consumo de oxigênio (TCO e TCO_e). Com a redução da biomassa ativa, as concentrações de SSV geram um maior tempo para a completa oxidação dos poluentes e dos substratos (SPANJERS *et al.*, 1994).

Andreottola (2005) afirma que as variações na TCO se dão pelo tipo de substrato acrescido ao sistema, pelo tipo de lodo e pela velocidade de degradação da biomassa.

Nos dias 14/07 e 21/07 foram observados comportamentos semelhantes entre os resultados das análises de TCO e TCOe, fato que pode ser explicado pela influência de pouca variação entre as concentrações de sólidos suspensos, temperatura e pH do lodo ativado, nos dias de realização dos testes.

No dia 23/07 ocorreu um pequeno aumento na TCO e uma diminuição na TCOe, devido ao registro de aumento da concentração de sólidos suspensos neste dia.

Já no dia 30/07, houve uma diminuição acentuada da TCO e um aumento da TCOe, devido à diminuição da concentração de sólidos suspensos. A diminuição da concentração de sólidos suspensos se deu pela retirada do excesso de lodo contido na estação de tratamento.

Apesar dos baixos valores de TCO e TCOe apresentados, o processo biológico realizado pelos microrganismos do lodo ativado demonstrou eficiência na redução de DBO e DQO, podendo ser esses os valores característicos da estação de tratamento.

3.3 Análise de DQO dos gases

A Tabela 3.1 apresenta os valores de DQO, coletados em triplicata, antes e depois do tratamento dos gases para controle de odores, o qual foi realizado no reator aeróbio piloto. Para a análise titulométrica de DQO do dia 14/07, utilizou-se solução de dicromato de 0,0025M.

No dia 14/07 os valores de DQO antes do tratamento mostraram-se abaixo do esperado com valores inferiores a 15 mg/L para os testes 1 e 2 e igual a 18 mg/L para o teste 3. Depois do tratamento os valores dos três testes foram inferiores a 15 mg/L. Uma possível explicação para os baixos valores de DQO é a baixa concentração da solução de dicromato utilizada (0,0025 M).

Nos dias 21/07 e 23/07 incrementou-se a concentração da solução de dicromato de potássio utilizada para 0,025M. Para essa concentração, os resultados de DQO antes do tratamento apresentaram valores superiores ao da coleta do dia 14/07, variando de 43 a 96 mg/L. Após o tratamento, os resultados de DQO reduziram-se para valores inferiores a 15 mg/L.

No dia 30/07, os valores de DQO antes e depois do tratamento ficaram abaixo de 15 mg/L em virtude de um problema com a exaustão dos gases da tubulação geral na ETEI, resultando em uma diminuição da vazão.

Tabela 3.1 – Valores da DQO dos gases antes e depois do tratamento, em triplicata.

Data de coleta	DQO (mg/L) Antes do tratamento			DQO (mg/L) Depois do tratamento		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste1	Teste2	Teste 3
14/07	<15	<15	18	<15	<15	<15
21/07	96	79	54	<15	<15	<15
23/07	43	64	71	<15	<15	<15
30/07	<15	<15	<15	<15	<15	<15

A metodologia da análise de DQO por titulometria, descrita no APHA (2005), consiste no cálculo do volume consumido de sulfato ferroso amoniacal na titulação. Quando o consumo desse reagente for muito baixo, menor que o limite de quantificação, resulta, então, em DQO <15.

O baixo consumo do reagente na titulação pode estar associado ao tempo e vazão de coleta, à concentração do dicromato de potássio e às características das substâncias borbulhadas. Segundo *Vogel et al* (2002) uma substância pode não causar DQO por três motivos: elevada volatilidade, elevado estado de oxidação, e a resistência à oxidação.

Apesar dos valores baixos de DQO, os resultados dos dias 21/07 e 23/07, antes do tratamento, foram superiores a 15 mg/L. Por meio desses valores, estimou-se a eficiência do reator aeróbio piloto nas remoções de DQO, as quais são demonstradas nas Figuras 3.11 e 3.12. No dia 21/07 a eficiência média foi de 80,33% e no dia 23/07, foi de 75%.

Figura 3.11 – Resultados e eficiência da DQO do dia 21/07.

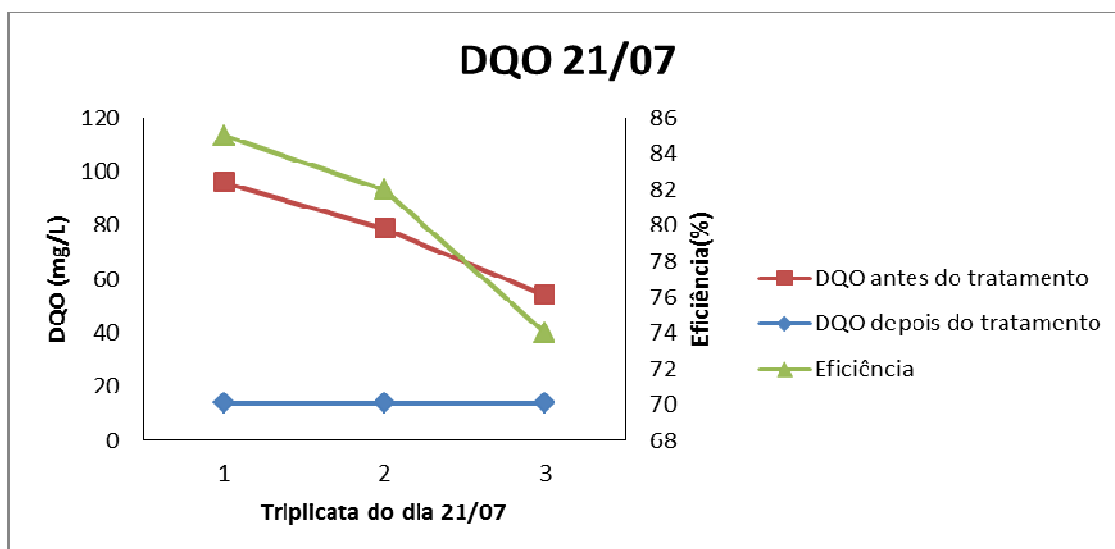
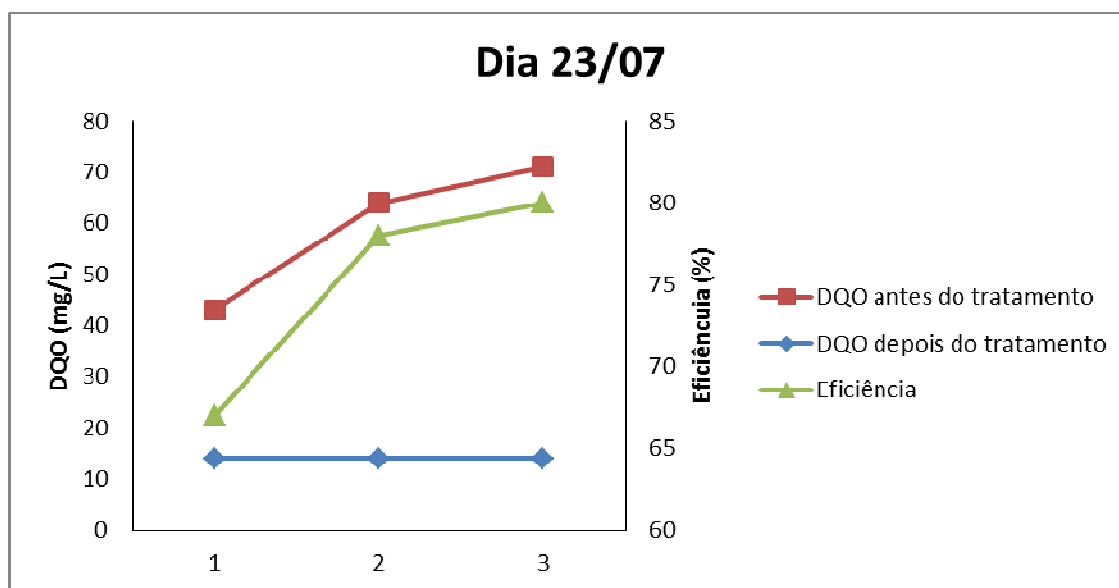


Figura 3.12 – Resultados e eficiência da DQO do dia 23/07.



Glória (2009) cita que há uma estrita relação entre a DQO e a emissão de compostos odoríferos devido à diminuição do potencial redox.

3.4 Análise por cromatografia gasosa

Na identificação química dos compostos orgânicos voláteis provenientes da ETEI foram considerados como compostos previamente identificados aqueles cuja

probabilidade de comparação espectral, seguindo a biblioteca NIST, foi igual ou superior a 55%. Nessas condições, identificaram-se 8 compostos referentes às amostras coletadas diretamente na tubulação geral de gases no dia 30/06 (Figura 3.13). Os principais compostos identificados foram: 2-metil-butano; 2-butanol; acetato de etila; oxi-bis-[diclorometano]; pentan-2-ona; 3-metil-butano-2-ol; tolueno; pentan-1-ol; todos em ordem crescente por tempo de eluição da coluna cromatográfica. No dia 08/07, além desses compostos citados, houve a identificação de dimetildissulfeto - DMDS (Figura 3.14).

Figura 3.13 - Identificação dos compostos captados na tubulação geral de gases, no dia 30/06.

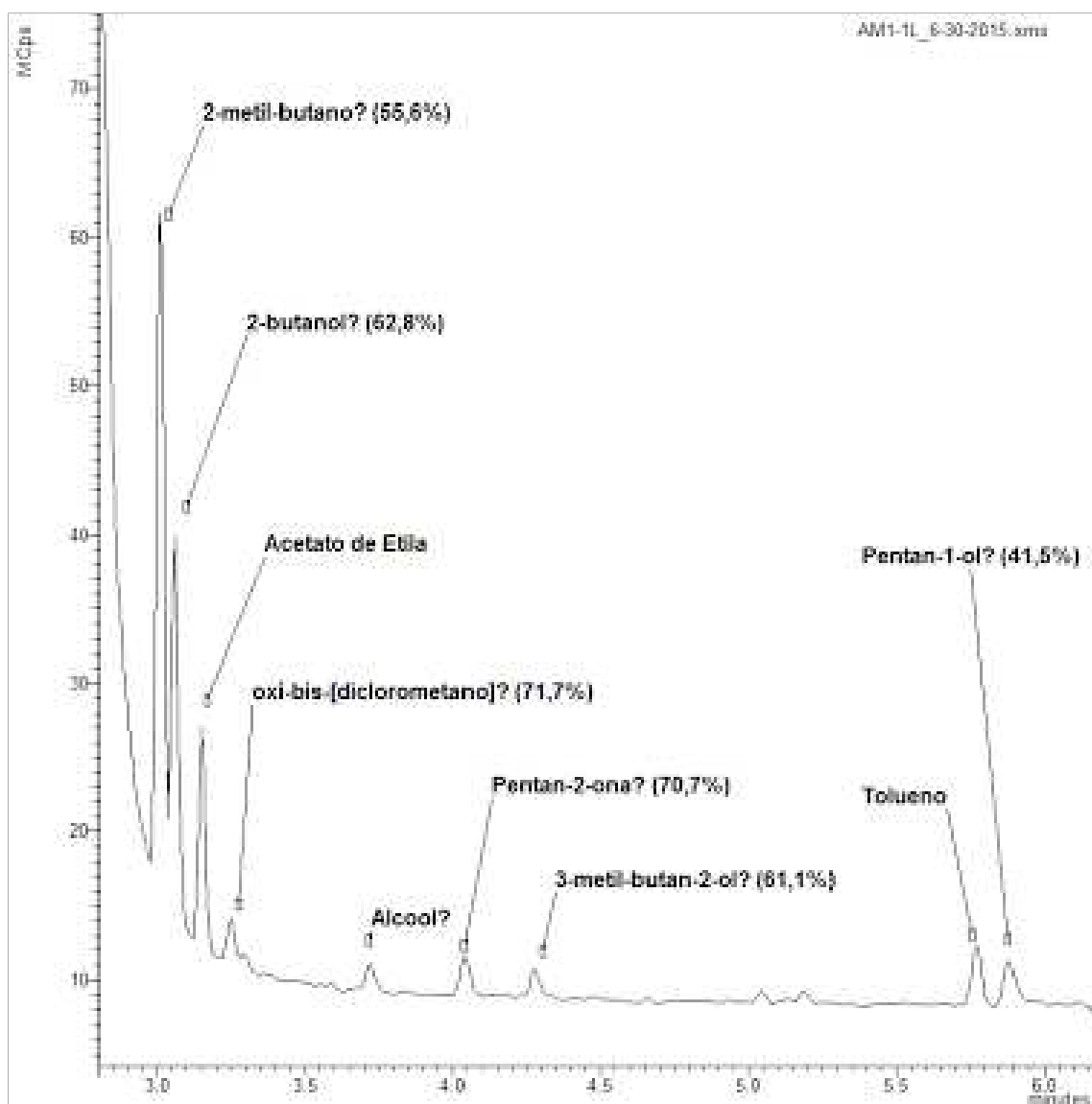
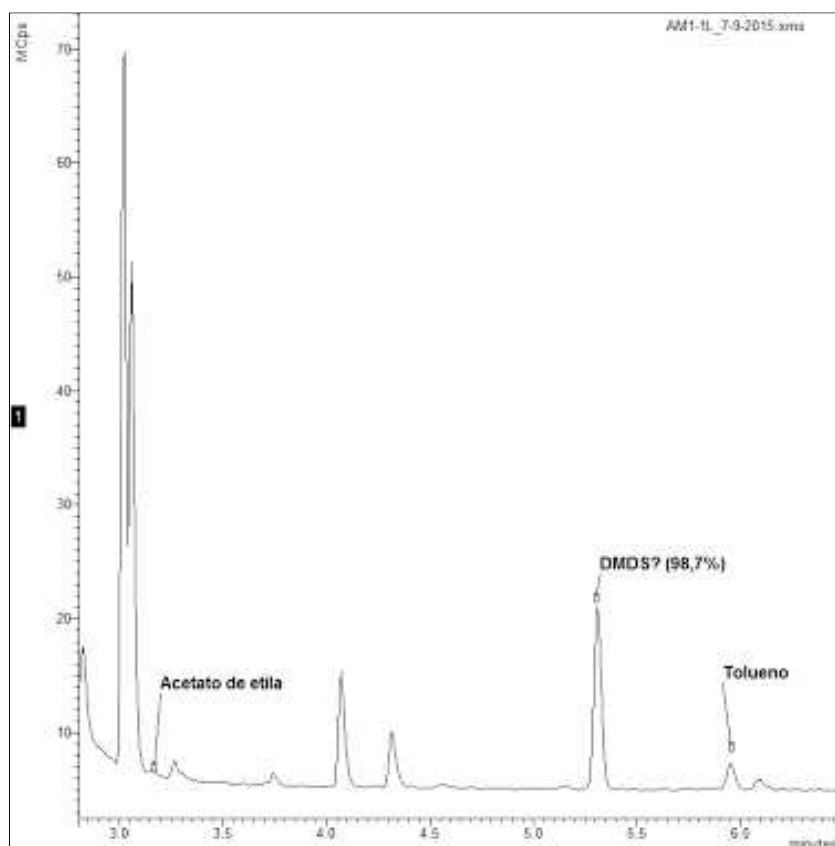


Figura 3.14 - Identificação dos compostos captados na tubulação geral de gases, no dia 08/07.



O hidrocarboneto 2-metil-butano (ponto de ebulição de 127,5 °C) e os álcoois 2-butanol (ponto de ebulição de 99 °C), 3-metil-butan-2-ol (ponto de ebulição de 112,9 °C) e pentan-1-ol (ponto de ebulição de 138 °C) são solventes altamente voláteis, e possuem odor característico, uma vez que o grupo OH constitui importante porção da molécula (Solomons, 1994). Os ésteres com cadeia moleculares menores têm odor agradável, sendo muito deles utilizados em indústria alimentícia por possuírem essência natural de frutas, como exemplo, o acetato de etila (ponto de ebulição de 77,1°C). O diclorometano (ponto de ebulição de 40 °C) é um solvente amplamente utilizado como desengordurante nas indústrias. Na indústria alimentícia esse é usado para descafeinar café e preparar aromas (Rossberg, 2006). Pentan-2-ona é um metil propil cetona (ponto de ebulição de 101 °C) que possui odor semelhante ao da propanona, usado nas indústrias, em quantidades muito pequenas, como um aditivo alimentar flavorizante (McMurry, 1992). Tolueno (ponto de ebulição de 110,6 °C) é um hidrocarboneto aromático presente em produtos de uso doméstico e industrial, é a matéria-prima a partir da qual se obtêm derivados dos medicamentos, corantes, sacarina, perfumes,

detergentes, entre outros (Foster *et al.*, 1994). O dimetildissulfeto (ponto de ebulição de 40 °C) é um dos compostos voláteis identificados com odor fecal humana.

Durante a identificação química dos compostos, comprovou-se que os compostos retidos no tubo de carvão ativado no tempo de coleta de 40 minutos na vazão de 6L/min foram os mesmos retidos no tempo de 60 minutos na vazão de 6L/min. Em ambos os tempos, as concentrações dos compostos estiveram dentro da capacidade de saturação do tubo de carvão ativado. Assim, conclui-se que o tempo de 40 minutos vazão de 6L/min foi eficiente para a adsorção dos compostos gasosos no carvão ativado e está em conformidade com o proposto pela Usepa (1999), no método TO-17.

Após a caracterização química dos gases, confirmação do tempo e vazão de coleta, as amostras passaram a ser coletadas em triplicada para a análise de eficiência do biorreator piloto no tratamento de gases odoríferos. A Figura 3.15 mostra um cromatograma das substâncias coletadas antes do tratamento. E a Figura 3.16 mostra uma triplicata de cromatogramas das substâncias obtidas depois do tratamento.

Figura 3.15 - Cromatograma das substâncias coletadas antes do tratamento.

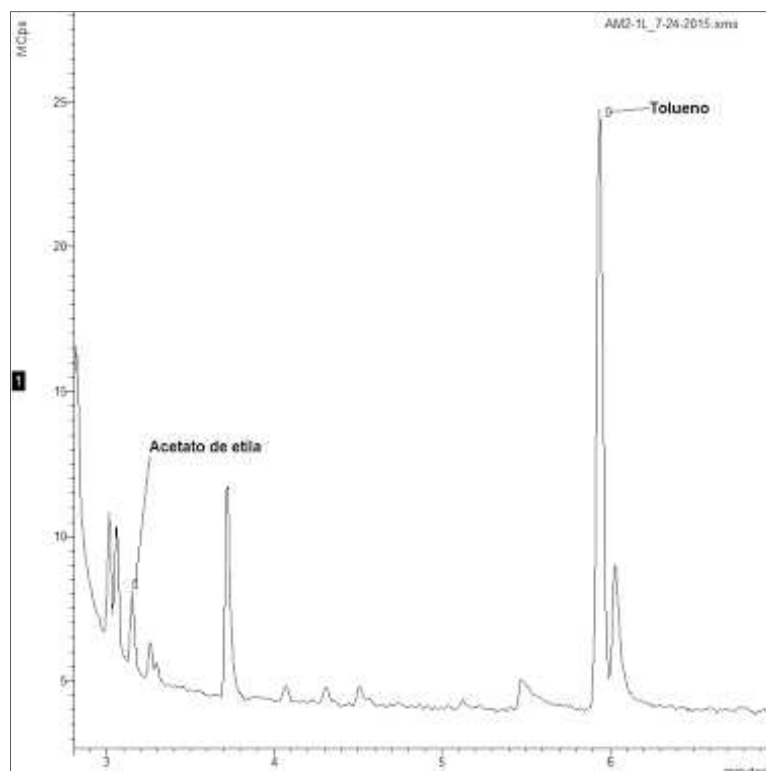
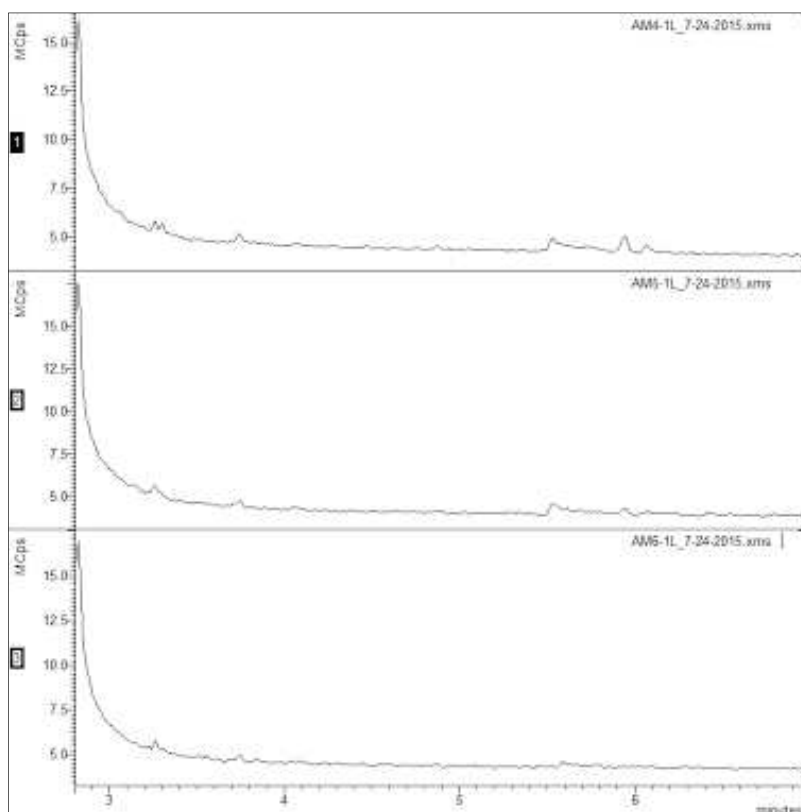


Figura 3.16 - Cromatogramas, em triplicata, com substâncias obtidas depois do tratamento.



Por meio da soma da integração de todos os picos dos cromatogramas analisados, obtiveram-se as médias dos cálculos de área das substâncias, antes e depois do tratamento, apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.2 - Médias das áreas obtidas pelas substâncias, antes e depois do tratamento

Dias de coletas	Área média obtida antes do tratamento	Área média obtida depois do tratamento
14	$1,288 \times 10^8$	$1,461 \times 10^6$
21	$6,528 \times 10^7$	$1,467 \times 10^6$
23	$9,811 \times 10^7$	$2,642 \times 10^6$

A eficiência apresentada pelo sistema de biotratamento com lodo ativado na remoção de gases odoríferos variou de 97,3% a 98,9%

Por fim, as Figuras 3.17 e 3.18 mostram cromatogramas, em triplicata, das substâncias induzidas, antes e depois do tratamento, respectivamente. Os cromatogramas das substâncias induzidas obtiveram uma área média de integração

dos picos de $1,661 \times 10^{10}$ e os cromatogramas das substâncias induzidas depois do tratamento obtiveram uma área de $12,13 \times 10^6$. A eficiência média de tratamento dessas substâncias foi de 99,9%

Figura 3.17 - Cromatograma, em triplicata, das substâncias induzidas antes do tratamento.

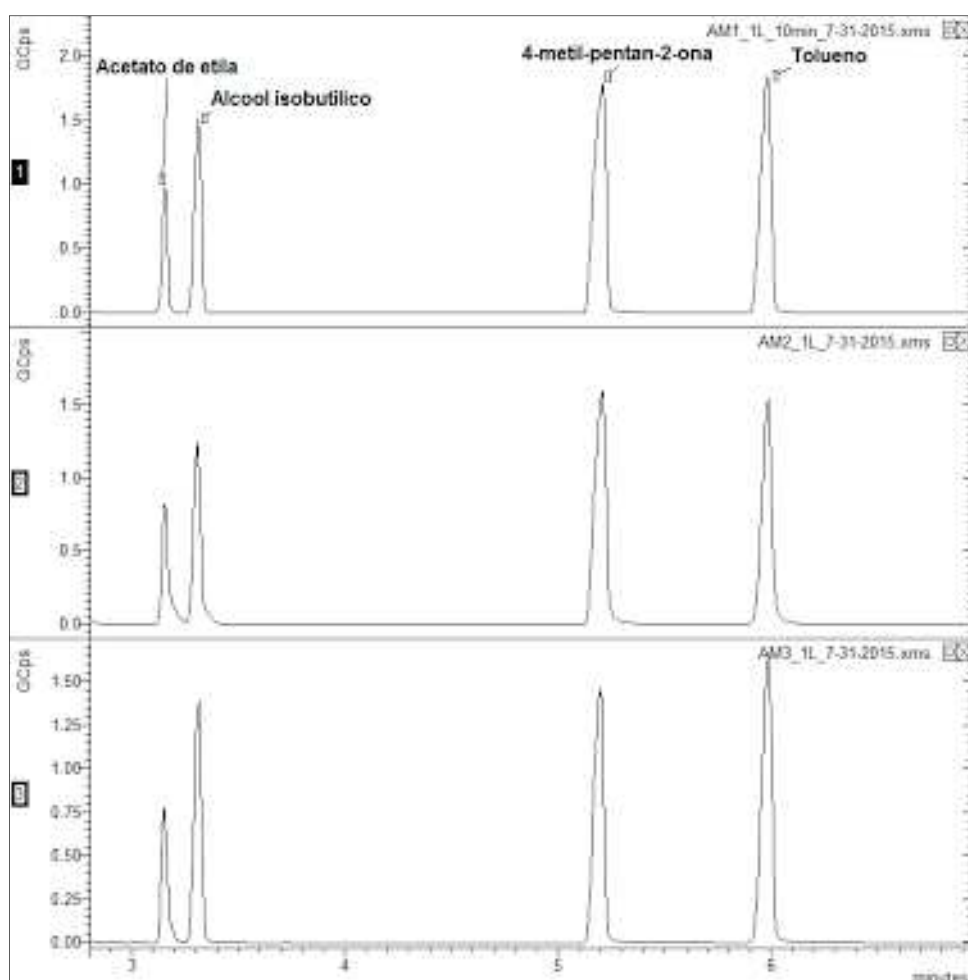
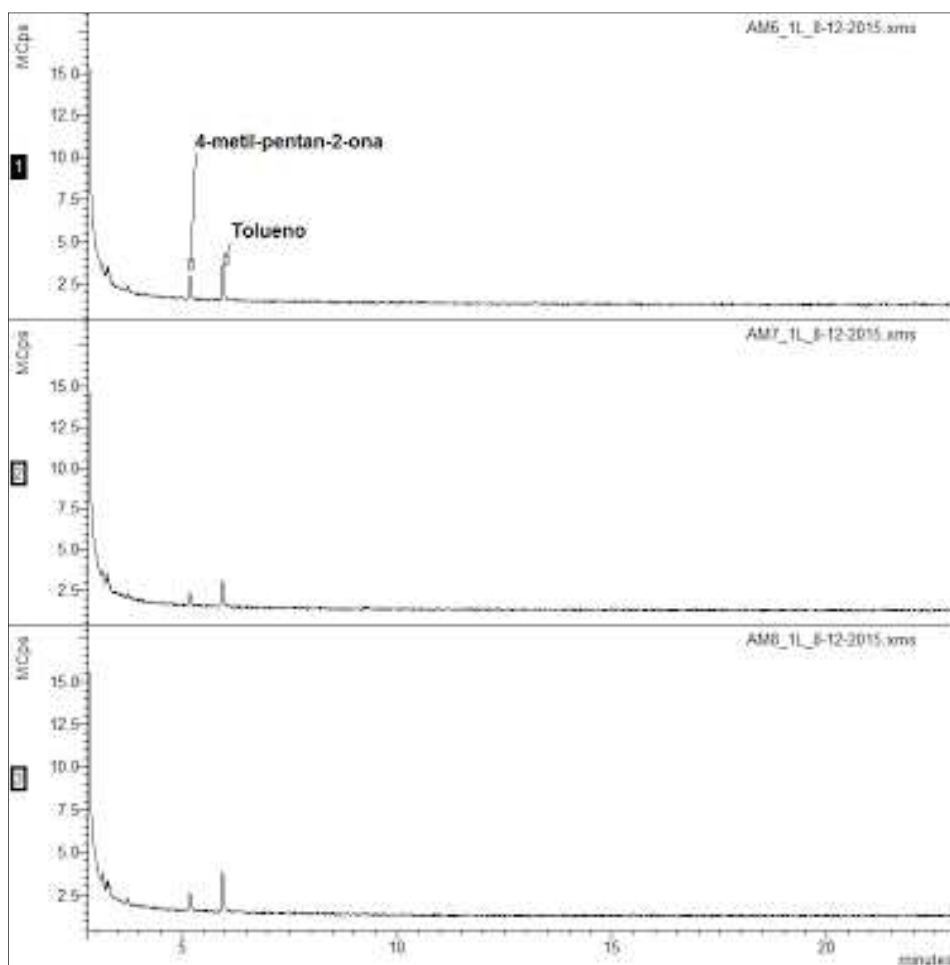


Figura 3.18 - Cromatograma, em triplicata, das substâncias induzidas depois do tratamento.



Em relação à biodegradabilidade, o acetato de etila e o álcool isobutílico foram 100% biodegradados, o mesmo não aconteceu com o 4-metil-pentan-2-ona e o tolueno. Isso pode ser justificado pela estrutura dessas moléculas e pela solubilidade inferior das mesmas em relação às duas anteriores.

4 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

O sistema fechado do biorreator aeróbio utilizado neste trabalho mostrou-se eficaz no tratamento de gases odorantes gerados na estação de tratamento de efluentes de indústrias de alimentos. As análises por cromatografia realizadas para os quatro dias de coleta revelaram que o sistema utilizado apresentou taxas de redução de compostos orgânicos voláteis que variaram de 97,3% a 98,9%. Contribuíram para a eficácia observada a estabilidade dos parâmetros físico-químicos avaliados os quais apresentaram pequenas oscilações em seus valores, e a adaptação da biomassa, apesar de o lodo ativado utilizado ter apresentado má sedimentabilidade e baixas taxas de respiração.

No que concerne à metodologia, este trabalho apresenta três contribuições. Primeiro, identifica a caracterização físico-química dos compostos gasosos emitidos em ETEI de alimentos. Segundo, revela o tempo de coleta de 40 minutos na vazão de 6L/min como procedimentos adequados para adsorção dos compostos voláteis dentro do tubo de carvão ativado. Terceiro, a utilização da dessorção química como método alternativo para a determinação dos compostos orgânicos voláteis, tendo como solvente reagente o diclorometano.

Uma implicação relevante da utilização do biorreator aeróbio de lodo ativado é a redução do custo de tratamento. Um dos motivos da escolha desse processo para o tratamento de gases odoríferos está relacionado, além da biodegradabilidade dos gases, ao seu baixo custo, tanto de investimento quanto de operação, com elevadas taxas de eficiência de remoção. O custo é um parâmetro dos mais importantes no momento do projeto e seleção de um método de tratamento, uma vez que um custo muito elevado de operação pode inviabilizar o processo, por mais eficiente que este seja. O lodo ativado é capaz de tratar altas vazões de gás sem a geração de resíduos (transferência da poluição). A manutenção é relativamente baixa se comparada a outras tecnologias, tais como a absorção química e oxidação térmica.

Todavia, o presente estudo apresenta algumas limitações. Primeiro, o trabalho lançou mão apenas de métodos de análise química, os quais não são capazes de qualificar e apresentar as intensidades odorantes com seus níveis de incômodos. Segundo, as análises foram realizadas com temperaturas na faixa de 25.2°C a 29°C. Ocorre que, dependendo da época do ano, cidades como o Rio de

Janeiro podem atingir temperaturas mais elevadas, o que poderia aumentar a quantidade de compostos orgânicos voláteis a ser removida pelo tratamento. Terceiro, a quantidade de amostras foi relativamente pequena para uma análise estatística adequada.

Em face do exposto, sugere-se como estudos futuros a utilização de análises qualitativas como a Olfatometria para qualificar as intensidades com seus níveis de incômodos. Adicionalmente, recomenda-se que pesquisas futuras sejam realizadas em dias de temperatura mais elevada com o propósito de avaliar a eficácia do método utilizado nessas novas condições de temperatura. Ademais, torna-se necessária a realização de maior número de coletas de dados com propósito de dar robustez a uma análise estatística, bem como a avaliação da microbiologia e da toxicidade do lodo com intuito de averiguar as suas baixas taxas de respiração. Por fim, testar a eficiência do biorreator piloto no tratamento de gases biodegradáveis, provenientes de outra estação de tratamento de efluentes industriais.

REFERÊNCIAS

ABREU, A. F., CATUNDA, Y. S. C., GUIMARÃES, P., van HAANDEL, A. Uso da Respirometria Para a Determinação Experimental da Cinética de Nitrificação, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 2000.

ÁLVARES Jr., O. M.; LACAVAL, C. I. V.; FERNANDES, P. S. Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas. Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 373p. 2002.

ALVES, M.M. Concepção e estudo de um biofiltro para tratamento de compostos orgânicos voláteis - COVs. Tese de doutorado, UFRN – Natal, Programa de pós-graduação em Engenharia Química, 2005.

AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. Odor control in waste treatment plants. Alexandria: Water Environment Federation; New York: ASCE, 1995. xxii, 282p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard methods for examination of water and wastewater. 21 ed. Washington D.C, 2005.

ANDREOTTOLA, G., OLIVEIRA, E.L., FOLADORI, P., DALLAGO, L., PETERLINI, R., CADONNA, M. – Método respirométrico para o tratamento de processos biológicos – Artigo Técnico, Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, nº 1, p. 14 -23, 2005.

ANTUNES, R. M. V. Contribuição para o Estudo de Odores em Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, p. 299, 2006.

BALTUSSEN, E.; DAVID, F.; SANDRA, P.; CRAMERS, C. On the performance and inertness of different materials used for the enrichment of sulfur compounds

from air and gaseous samples. *Journal of Chromatography: A*, v. 864, p. 345-350, 1999.

BELLI F^o, P. Stockage et odeurs des déjections animalescas du Lisier de porc. Tese- École Nationale Supérieure de Chimie, Rennes (France), 210p. 1995.

BELLI, F.P.; DE MELO LISBOA, H.M. Avaliação de emissões odorantes. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, (ABES), v. 3, n. 3-4, p. 101-106, 1998.

BELLI F^o, P.; COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; CORAUCCI F^o, B. LISBOA, H. M. *Prosab - Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios*. 1ª edição. Belo Horizonte (MG): Rede Cooperativa de Pesquisas. Cap. 08, p.455-490. 2001.

BENTO, A. P.; SEZERINO P. H.; PHILIPPI L.S.; REGINATTO, V.; LAPOLLI, F. R. Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 4, p. 329-338, 2005.

BERANGER, M. A. Avaliação da Influência do pH na Respiração de Lodos Ativados. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado de Rio de Janeiro, 216p, 2009.

BICHARA, M. J. 1997. Odores - parte I, aspectos básicos. *Revista Meio Ambiente Industrial*, 06:64-67, 1997.

BITTON, G. *Wastewater Microbiology*. Wiley-Liss, Hoboken-New Jersey. Canadá, 3 ed., p.473. 2005.

BOEKER, P.; HAAS, T.; DIEKMANN, B.; LAMERO, P. S. New odour sampling method: adsorption and reconstitution of odours, *Chemical Engineering Transactions*, v. 23, p. 49-54, 2010.

BOS, A. Mass-producible and wireless wide-area networks of electronic noses: problems and solutions. *Water Science and Technology*, vol 50, nº 4, p. 153-160, 2004.

BOWKER, R. P. G. Biological odour control by diffusion into activated sludge basins. *Water Science and Technology*. Vol 41, n 6, pp 127-132, 2000.

BURGUESS, J. E.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnol Advance* 19, 35-63. 2001.

BUSCA, G.; PISTARINO, C. Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. *Journal of loss prevention in the process industries*, 16: 157-163. 2003

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

CONAMA nº 430/2011 – Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº357, de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 5 jul. 2015.

CARVALHO, C. M. Odor e biodesodorização em reatores anaeróbios. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2001.

CAO, Y. S.; TEO K. H.; YUEN, W. A.; LONG, W. Y.; SEAH, B. Performance analysis of anoxic selector in upgrading activated sludge process in tropical climate. *Water Science and Technology*. V52, p.27-37, 2005.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.

CHERNICHARO, C. A. de L.; STUETZ, R. M.; SOUZA C. L.; MELO, G. C. B. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. Eng. Sanitária e Ambiental, v. 15, n. 3, 229-236, 2010.

CHU, H.; CHIOU, Y- Y.; HORNG, K-H.; TSENG, T-K. Catalytic incineration of C₂H₅SH and its mixture with CH₃SH over a Pt/Al₂O₃ catalyst. Journal of Environmental Engineering, v. 127, n. 05, p.438-447, may 2001.

CLAAS, I. C. Lodos ativados: princípios teóricos fundamentais, operação e controle. Porto Alegre: Evangraf, 136p. 2007.

CLANTON C. J. ; SCHMIDT D. R., Sulfur compounds in gases emitted from stored manure, American Society of Agricultural Engineers, vol 43, p. 1229-1231. 2000.

COPP, J. B. Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Benchmarking Control Strategies. IWA Publishing, London. 2002.

COSTA; V. S. L., Avaliação da toxicidade utilizando método de respirometria em lodos ativados. Tese de Mestrado em engenharia de Processos e Meio Ambiente. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

DAVIES, P. S. The biological basis of wastewater treatment. Glasgow, UK: Strathkelvin Instrument Ltd, 2005.

DEVINNY, J. S.; DESHUSSES, M. A.; WEBSTER, T. S. Biofiltration for air pollution control. Lewis Publishers. Estados Unidos, 229p. 1999.

DI FRANCESCO, F. et al. An electronic nose for odour RNAoyance assessment. Atmospheric Environment, v. 35, n. 7, p. 1225-1234, 2001.

EA. Odor guidance. Internal guidance for the regulation of odour at waste management facilities (3rd version). Environmental Agency (EA), July. 2002.

EASTER, C. J.; WITHERSPOON, J.; VOING, R.; CESCO, J. An odor control master planning national. Conference on Odour and VOCs, Barcelona, 2008.

ECKENFELDER Jr. W.W. Water Pollution control: experimental procedures for process design; Jenkins. book publishing co., Austin and New York, 272p. 1970.

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

FABRIZI, G.; FIORETTI, M.; ROCCA, L. M. Occupational exposure to complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: desorption from activated charcoal using accelerated solvent extraction can replace carbon disulfide. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 405, p. 961-976, 2013.

FERNANDES, J. G. S.; VAN HANDELL, A.; CAVALCANTI, P. F. F.; COURA, L. R. Utilização da respirometria no controle operacional de sistemas aeróbios de tratamento de águas residuárias - A experiência da Cetrel. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 6, n. 3. 2001.

FERREIRA, E. D. S. Uso da Respirometria Para a Caracterização de Esgotos Domésticos: Aplicação, Limites e Apresentação de Método Simplificado. 28o Congresso Interamericano Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2002.

FILHO, Heraldo Antunes Silva. Nitrificação em sistema de lodo ativado. Campina Grande, 2009. Dissertação (Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária) – Universidade de Federal de Campina Grande, 2009.

FOSTER, M. K.; TANNHAUSER, M.; TANNHAUSER, S.L. Toxicologia do toluene: aspectos relacionados ao abuso. Revista de Saúde Pública, vol.28 n2. São Paulo. Apr. 1994.

FREIRE, R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURIAN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organoclorados. Química Nova, vol 23, n. 4 – São Paulo. July/Aug. 2000.

GERARDI, M. H. Wastewater bactéria. New Jersey, 2006. 272 p.

GLÓRIA, R.M. Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos. 2009. 65 f. Dissertação (Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - Mestrado), UFMG, Belo Horizonte, 2009.

GOMES, K. Wastewater Management. Índia: Oxford Book Company, 2009. p.301.

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

GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A.; STUETZ, R.M. Odour measurements for sewage treatment works. Water Research, v. 35, n. 3, p. 579-597, 2001.

HANGARTNER, M.; HARTUNG, J.; PADUCH, M. et. al. Scaling of odours intensity. In: Measurement of odour emission proceding of a Workshop oh tfe Ad Hoc EEC Group on odours. Zurich- Suisse, 1998.

HENRIQUES, I.D.S., LOVE, N.G. The role of extracellular polymeric substances in the toxicity response of activated sludge bacteria to chemical toxins, Water Research, 41, 4177 – 4185, 2007

JENKINS, D. The Use of Manometric Methods in the Study of Sewage and Trade Wastes. In: ISSAC, P.C.G. (ed) Wastewater Treatment. Pergamon Press, p. 99-125, 1960

JENKINS, D., RICHARD, M. G., DAIGGER, G. T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming, and other solids separation problems. 3. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2003.

JORDÃO, E.P.; BÔAS, D. V.; DA CONCEIÇÃO, J. R.; DA SILVA, T. C. R.; SOBRINHO, P. A. Controle microbiológico na operação de um sistema de lodos ativados – estudo em escala piloto. In 19° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. 4ª edição. Rio de Janeiro- ABES, 2005. 932p.

JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos. 6° ed. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária. ABES. Rio de Janeiro 2011. 1050p.

KHAN, F.I. & GHOSHAL, A.K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries, v.13, pp.527-545. 2000.

KIM, Yong-Hyun; KIM, Ki-Hyun. Ultimate detectability of volatile organic compounds: how much further can we reduce their ambient air sample volumes for analysis. Analytical Chemistry, v. 84, p. 8284-8293, 2012.

KOWAL, S. Desodorisation surbiofiltre à support consommable. Application du procédé base pour l'élimination de l'hydrogènesulfure. Thèse (Doctorat Chimie de l'Environnement) – Université de Provence (France), 135 p. 1993.

KUMAR, T. P.; RACHUL; KUMAR, M. A; CHANDRAJIT, B. Biofiltration of Volatile Organic Compounds (VOCs) – An Overview. Research Journal of Chemical Sciences Vol. 1(8), 83-92, Nov. 2011

LEBRERO, R .F. Comparative evaluation of conventional and innovative biotechnologies for odourabatment in wastewater treatment plants.Universidade de Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales, pp 174. 2008.

LEBRERO, R.; RODRIGUEZ, E.; MARTÍN, M.; GARCÍA-ENCINA, P.A.; MUNÓZ, R. H₂S and VOCs Abatement Robustness in Biofilters and Air Diffusion Bioreactors: A Comparative Study. Water Research, 44: 3905-3914. 2010.

LEBRERO, R.; RODRIGUEZ, E.; GARCÍA-ENCINA, P.A.; MUNÓZ, R.. A comparative assessment of biofiltration and activated sludge diffusion for odour abatement. Journal of Hazardous Materials, 190: 622-630. 2011.

LE CLOIREC, P.; FANLO, J. L.; DEGORGE-DUMAS. J. R. Odurs ET désodorisation industrielles. Ecoledes Mines D'Alès, 1991.

LE CLOIREC, P; BELLI FILHO, P; LISBOA, H. L. Tratamento dos odores e dos compostos orgânicos voláteis (COV) presentes no ar. In: Seminário sobre odores e compostos orgânicos voláteis no ar, Florianópolis – Brasil. 1999.

LIEBSCHER, H. Economic solutions for compliance to the new European VOC directive. Progress in Organic Coatings, v.40, p.75-83, 2000.

LUDUVICE, M. L.; PINTO, M. A. T. P.; NEDER, K. D. Controle de odores em estação de tratamento de esgoto. In 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL, 1997, Foz do Iguaçu. P 107-116. 1997.

MACIEL, Cristiane Boff. Microbiologia de lodos ativados da empresa Fras-Le. Caxias do Sul, 2002. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade de Caxias do Sul, 2002.

MALHAUTIER, L.; GRECIAN, C.; ROUX, J.; FANLO, J.; CLOIREC, P. Biological treatment process of loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. *Chemosph.*, Mac Nevin, 50, 145-153. 2003.

MARIS, C.; LAPLANCHE, A. Analyse globale des mercaptans et l'hydrogène sulfuré dans l'air par gravimétrie. Rennes: Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 1995. 89p.

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

McMURRY, J. Organic chemistry. 3. Ed. Pacific Grove: Brooks/Cole, 1212 p. 1992.

McNEVIN, D.; BAFFORD, J. Biofiltration as an odour abatement strategy. *Biochemical Engineering Journal* 5(3):231-242. 2000.

MINER, J. R. A review of the literature on the nature and control of odors from pork production facilities. Corvallis (OR): The National Pork Producers Council, p. 118. 1995.

MONTGOMERY, H.A.C. The Determination of Biochemical Oxygen Demand by Respirometric Methods. *Wat. Res.* (1), p. 631-662. 1967.

MUDLIAR, S.; GIRI, B.; PADOLEY, K.; SATPUTE, D.; DIXIT, R.; BHATT, P.; PANDEY, R.; JUWARKAR, A.; VAIDYA, A. Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review. *Journal of Environmental Management* (91), p. 1039-1054. 2010.

NICELL, J. A. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43, p. 196-206. 2009.

ODABASI, M.; ONGAN, O.; CETIN, E. Quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) in atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 3763-3770, 2005.

OMIL, F. Biological technologies of the removal of VOCs, odours and greenhouse gases. Athens 2014 Biowaste – 2nd. Conference on Sustainable Solid Waste Management, Athens, Greece, 12-14 June, 2014.

PENG, C. Y.; BATTERMAN, S., Performance evaluation of a sorbent tubesampling method using short path thermal desorption for volatile organic compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 2, p. 313-324, 2000.

PESSÔA, C. A.; JORDÃO, E. P. Tratamento de esgotos domésticos. 3ed. Rio de Janeiro: ABES. 1985.

POHANISH, R. P. Dimetil Dissulfeto. In: manual de Sttig de substâncias químicas tóxicas e perigosas e substâncias cancerígena, 4 ed, vol1. Norwich, NY: Noyes Publications, pp 23-24. 2002.

PROKOP, W. Odors. In: Air Pollution Engineering Manual. USA, Air & waste management Association, 1996.

ROSSBERG, M. Chlorinated Hydrocarbons in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley – VCH, Weinheim. 2006.

RYAN, M.A. Electronic nose project. Jet Propulsion Laboratory. Disponível em: www.nasatech.com/NEWS/ntb.nov00_ryan.html. Acesso em: 31 jul. 2014.

SANTA CATARINA. Decreto Nº 14.250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à Proteção e a Melhoria da Qualidade Ambiental.

SANT`ANNAJR., G. P. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. *Engenharia Sanitária*, vol 16 nº2. Rio de Janeiro. Apr/Jun 2011.

SANTOS, M. A. S.; SAMPAIO G. M. M. S.; LEITÃO, R. C.; FACÓ A. M.; MENEZES, E. A.; SANTAELLA, S. T. Influência do tempo de detenção hidráulico em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústrias de castanha de caju. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 1, p.39-45, jan./mar. 2006.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DO PARANÁ (SEMA) Resolução Sema 041, de 17 de dezembro de 2002: Estabelece padrões de emissões atmosféricas. Curitiba. 2002.

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. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 140p. 2004.

SCHLEGELMILCH, M.; STRESSE, J.; STEGMANN. R. Odour management and treatment technologies: An overview. *Waste Management* 25.928-939. 2005.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution Climate Change. Wiley-Interscience, p.1326. 1998.

SILVA, A.B. Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados. Dissertação (Mestre) -, UNB, Brasília, p.132. 2007.

SHERIDAN, Brian. Odour impact assessment of the existing and proposed operations located in eurofarm foods. *Odour Monitoring Ireland*, 14 agosto 2008. p.21.

SOLOMONS, T. W. Fundamentals of organic chemistry. 4. Ed. New York: J. Wiley, 1047 p. 1994.

SPERLING, M. V. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, Lodos Ativados. 2.ed., Belo Horizonte, DESA, UFMG, 428 p. 2002

SRIVASTAVA, A.; ABBA, E.;DEVOTTA, S. Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai- India, Atmospheric Environment, v. 40, p. 892-903, 2006.

SRIVASTAVA, A.; JOSEPH, A. E.; PATIL, S.; MORE, A.; DIXIT, R. C.; PRAKASH, M. Air toxics in ambient air of Delhi, Atmospheric Environment, v. 39, p. 59-71, 2005.

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

TAKAGI, T.; TANAKA, M.; KAMORI, H.; ARITOME, K. Biological desodorization technology. Nippon Steel Technical Report, 15-21, 1996.

TREMIER, A.; DE GUARDIA, A.; MASSIANI, C.; PAUL, E.; MARTEL, J.L. A Respirometric Method for Characterising the Organic Composition and Biodegradation Kinetics and the Temperature Influence on the Biodegradation Kinetics, For A Mixture Of Sludge And Bulking Agent to be Co-Composted. Bioresource Technology (96), p. 169–180, 2005.

TRUPPEL. A. Redução de odores de uma lagoa de estabilização de esgoto sanitário e avaliação da qualidade de seu afluente. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 188p. 2002.

USEPA-United States Environmental Protection Agency. Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes: method TO-17. 2nd ed. Cincinnati: Center for Environmental ResearchInformation, 2009.

VAN HAANDEL, A.C.; MARAIS, G. O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações. Campina Grande – PB: Epgraf., 1999.

VEDOVA, L. D. B. Biofiltration of industrial waste gases in trickle-bed bioreactors. Università Degli Studi di Padova. 2008.

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

VOGELAR, J. C. T. BOUWHUIS, E., KLAPWIJK, A., SPANJERS, H., VAN LIER, J.B. Mesophilic and Thermophilic Activated Sludge Post-Treatment of Paper Mill Process Water, *Water Research*, 36, p. 1869–1879, 2002

VON SPERLING, Marcus. Lodos ativados. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento de águas residuárias. Vol. 4. Lodos Ativados. 2. ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, v. 1. 428 p. 2002.

WANIA, F; SHEN, L.; DUAN, Y.; TEXEIRA, C; MUIR, D. C. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science Technology*, v. 37, p. 1352-1359, 2003.

WEF/ASCE . Odor control in wastewater treatment plants. Water Environmental Federation (WEF) manual of practice n 22 and American Society of Civil Engineers (ASCE) manuals and reports on engineering practice n 82. 1995.

WILLERS, H. DE GIJEL, P.; OGINK, N. D'AMICO; MARTINELLI, E.; DI NATALE C., VAN, R. N. Monitoring of biological odour filtration in closed

environments with olfactometry and an electronic nose. *Water Science and Technology*, vol 50, nº 4, p.93-100,2004.

YAMASHITA, T.; HARAGUCHI, K.; KIDO, A. Determination of chlordane in air by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring. *Journal of Chromatography: A*, v. 657, p. 405-411, 1993.

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Ensaio de OD para o Teste de Respirometria do dia 14/07/2015.

Data 14/07/2015	Teste 1	Teste 2	Teste 3
	13:45- 13:55h	14:10- 14:20h	14:35- 14:45h
Tempo(min)	OD (mg/L)	OD (mg/L)	OD (mg/L)
0	8,3	8,5	8
0,5	7,99	8,21	7,75
1	7,85	7,83	7,58
1,5	7,67	7,71	7,45
2	7,44	7,49	7,33
2,5	7,32	7,35	7,19
3	7,15	7,21	6,91
3,5	7,01	6,9	6,85
4	6,87	6,83	6,72
4,5	6,6	6,52	6,53
5	6,39	6,31	6,29
5,5	6,21	6,18	6,12
6	6,07	5,96	5,95
6,5	5,92	5,73	5,74
7	5,74	5,53	5,56
7,5	5,41	5,43	5,46
8	5,22	5,39	5,31
8,5	4,86	5,18	5,15
9	4,79	5,01	4,96
9,5	4,62	4,94	4,91
10	4,5	4,8	4,8
TCO	22,69	21,9	19,2
TCOe	0,007	0,006	0,006

Tabela A.2 - Ensaio de OD para o Teste de Respirometria do dia 21/07/2015.

Data 21/07/2015	Teste 1	Teste 2	Teste 3
	13:00-13:10h	13:25-13:35h	13:50-14:00h
Tempo(min)	OD (mg/L)	OD (mg/L)	OD (mg/L)
0	8,09	8,15	7,75
0,5	7,41	7,49	7,56
1	7,15	7,31	7,42
1,5	6,94	7,13	7,35
2	6,69	7	7,18
2,5	6,49	6,84	6,93
3	6,3	6,71	6,86
3,5	6,12	6,55	6,71
4	5,9	6,39	6,51
4,5	5,67	6,24	6,27
5	5,52	6,08	6,16
5,5	5,41	5,92	5,94
6	5,25	5,78	5,73
6,5	5,13	5,61	5,58
7	4,99	5,49	5,45
7,5	4,81	5,34	5,3
8	4,69	5,2	5,19
8,5	4,55	5,04	4,88
9	4,42	4,93	4,78
9,5	4,25	4,73	4,74
10	4,11	4,59	4,55
TCO	23,83	21,32	19,17
TCOe	0,008	0,007	0,006

Tabela A.3 - Ensaio de OD para o Teste de Respirometria do dia 21/07/2015.

Dia 23/07/2015	Teste 1	Teste 2	Teste 3
	12:20- 12:35h	12:40- 12:50h	13:05- 13:15h
Tempo(min)	OD (mg/L)	OD (mg/L)	OD (mg/L)
0	8,74	8,79	8,84
0,5	7,78	7,55	8,21
1	7,55	7,38	8,06
1,5	7,27	7,15	7,9
2	6,98	6,98	7,73
2,5	6,76	6,8	7,54
3	6,58	6,74	7,39
3,5	6,37	6,54	7,21
4	6,2	6,44	7,06
4,5	6,04	6,23	6,88
5	5,81	6,1	6,76
5,5	5,63	5,96	6,58
6	5,48	5,81	6,4
6,5	5,34	5,65	6,23
7	5,15	5,52	6,09
7,5	5	5,37	5,94
8	4,81	5,26	5,78
8,5	4,66	5,13	5,61
9	4,51	4,97	5,48
9,5	4,45	4,88	5,4
10	4,37	4,84	5,33
TCO	26,17	23,66	21,02
TCOe	0,006	0,006	0,005

Tabela A.4 - Ensaio de OD para o Teste de Respirometria do dia 30/07/2015.

Dia 30/07/2015	Teste 1	Teste 2	Teste 3
	14:00-14:10h	14:25-14:35h	14:50-15:05h
Tempo(min)	OD (mg/L)	OD (mg/L)	OD (mg/L)
0	7,66	6,99	6,48
0,5	6,51	6,51	6,18
1	6,26	6,26	6,05
1,5	6,16	6,16	5,96
2	6,05	5,95	5,84
2,5	5,95	5,84	5,72
3	5,84	5,75	5,6
3,5	5,75	5,64	5,47
4	5,64	5,53	5,34
4,5	5,53	5,43	5,22
5	5,43	5,33	5,08
5,5	5,33	5,24	4,96
6	5,24	5,13	4,84
6,5	5,13	5,03	4,69
7	5,03	4,93	4,58
7,5	4,93	4,83	4,44
8	4,81	4,73	4,32
8,5	4,7	4,63	4,17
9	4,59	4,52	4,01
9,5	4,49	4,43	3,88
10	4,38	4,33	3,77
TCO	19,64	15,93	16,23
TCOe	0,013	0,01	0,01