

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

# MINIMIZAÇÃO DE ODORES EM CONTENTORES DE RESÍDUOS SÓLIDOS

ANA RAQUEL GOMES DE LIMA

Mestrado em Engenharia Química  
Ramo Tecnologias de Protecção Ambiental

Novembro de 2008

# MINIMIZAÇÃO DE ODORES EM CONTENTORES DE RESÍDUOS SÓLIDOS

ORIENTADORA: DOUTORA SÓNIA ADRIANA FIGUEIREDO

CO-ORIENTADOR: DOUTOR MANUEL LOPES

## **AGRADECIMENTOS**

Ao longo deste ano, passei bons e maus momentos que ajudaram no amadurecimento pessoal e profissional necessário para o desempenho de funções na sociedade em que vivemos. Agradeço o apoio de todos os que partilharam e contribuíram para a concretização desta experiência académica, nomeadamente colegas e professores.

Em primeiro lugar quero expressar o meu agradecimento ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, pela disponibilidade dos meios técnicos, materiais e de infra-estruturas.

De seguida, manifesto agradecimento aos meus orientadores, Eng.<sup>a</sup> Sónia Figueiredo e ao Eng.<sup>o</sup> Manuel Lopes, pelo apoio, disponibilidade e acompanhamento sempre manifestados.

Não posso deixar de referir a Eng.<sup>a</sup> Aurora pela sua disponibilidade, que mesmo nos momentos mais complicados sempre teve uma palavra de apoio e incentivo.

Por fim, saliento o apoio dos meus familiares sem o qual este objectivo não seria possível de atingir.

## RESUMO

A emissão de odores associada aos contentores de resíduos sólidos, constitui actualmente um dos impactos ambientais mais sensíveis, nomeadamente em meios urbanos. Alguns dos compostos odoríficos podem constituir, quando em concentrações elevadas, uma ameaça para a segurança e saúde dos trabalhadores e das pessoas que a eles estão expostos.

Os odores que ocorrem nos contentores de resíduos sólidos urbanos (RSU) têm origem, essencialmente em compostos sulfurados ou azotados, resultantes da decomposição anaeróbia da matéria orgânica: ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), mercaptanos ( $CH_3SH$ ) e amoníaco ( $NH_3$ ). Existem vários factores que fazem com que haja emissão de odores oriundos dos contentores nomeadamente, o elevado tempo de residência dos resíduos, as temperaturas elevadas e as condições anaeróbias a que ficam sujeitos os resíduos orgânicos.

Este trabalho, teve por objectivo identificar potenciais soluções para minimizar a ocorrência de odores provenientes de contentores de RSU. Realizaram-se ensaios para avaliar o efeito dos compostos testados na redução de emissão de odores, recorrendo à cromatografia em fase gasosa para quantificação dos compostos orgânicos voláteis e a testes olfactométricos.

Dos compostos avaliados para a minimização de odores nos contentores de resíduos sólidos, verifica-se que o carvão activado em pó (PAC) foi o composto cuja capacidade na remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs) foi a mais elevada (92%).

Um outro composto que mostrou ter aptidão para a remoção de compostos orgânicos voláteis foi o óxido de zinco, que quando adicionado isoladamente contribuiu para uma remoção de 58 % de COVs.

Por fim, o composto que também evidenciou uma capacidade de remoção de COVs significativa, foi o peróxido de hidrogénio, contribuindo para uma remoção de 56 %. Ainda assim, a combinação deste agente oxidante com sulfato de ferro (II) apresentou um efeito significativo na remoção de COVs.

O permanganato de potássio, o zeólito ZEO CEM e a substância absorvedora de humidade não tiveram efeitos significativos na remoção de COVs.

**Palavras chave:** odor, emissões, COVs, contentores de RSU

## **ABSTRACT**

The emissions of odors associated with containers of solid waste, is currently one of the most sensitive environmental impacts, particularly in urban areas. Some of the compounds can be smelly and, in high concentrations, may become a threat to the safety and health of workers and people who are exposed to them.

The odors that occur in containers of municipal solid waste (MSW) have their origin, mainly in sulfur or nitrogen compounds, resulting from the anaerobic decomposition of organic matter: hydrogen sulphide ( $H_2S$ ), mercaptans ( $CH_3SH$ ) and ammonia ( $NH_3$ ). There are several factors that cause the emissions of odors from the containers, specially the high residence time of waste, the high temperature and the anaerobic conditions that organic waste was subjected.

This work sets out potential solutions to minimize odors in containers of MSW. There were made several tests to evaluate the effect of the compounds tested upon odors reduction. Gas phase chromatography was used to measure the volatile organic compounds(COVs) and olfactometric tests were also performed.

Powdered activated carbon (PAC) presents the higher ability to remove COVs, with an efficiency of 92%.

Another compound that has demonstrated ability to remove volatile organic compounds was zinc oxide, which contributed to a removal of 58%.

Finally, a compound that also showed capacity to remove a significant amount of COVs, was the hydrogen peroxide, contributing to a removal of 56%. Still, the combination of oxidizing agent with iron (II) sulphate had a significant effect on the removal of COVs.

Potassium permanganate, zeolite ZEO CEM and the absorbent had no significant effects on the removal of COVs.

Key words: odor, emissions, COVs, containers of MSW

## ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introdução</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1 Enquadramento e objectivo                                       | 1         |
| 1.2 Estrutura do documento  | 1         |
| <b>2. Caracterização</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1 Definições e enquadramento                                      | 3         |
| 2.1.1 Resíduos Sólidos urbanos                                      | 3         |
| 2.1.2 Odores  | 3         |
| 2.2 Origem e natureza dos odores                                    | 4         |
| 2.3 Factores limitantes da ocorrência de odores                     | 6         |
| 2.3.1 Transferência de compostos entre as fases líquida e gasosa    | 6         |
| 2.3.2 Composição dos resíduos sólidos urbanos                       | 6         |
| 2.4 Avaliação do odor   | 6         |
| 2.4.1 Considerações gerais  | 6         |
| 2.4.1.1 Métodos sensoriais  | 7         |
| 2.4.1.2 Olfactometria   | 7         |
| 2.4.2 Amostragem  | 8         |
| 2.4.3 Medição analítica   | 8         |
| 2.4.4 Cromatografia gasosa  | 9         |
| <b>3. Implicações da ocorrência de odores em contentores de RSU</b> | <b>12</b> |
| 3.1 Considerações Gerais  | 12        |
| 3.2 Impactos na saúde humana  | 13        |
| 3.2.1 Amoníaco  | 13        |
| 3.2.2 Ácido Sulfídrico  | 14        |
| 3.2.3 Mercaptano de metilo  | 14        |
| 3.2.4 Valores Limite de Exposição                                   | 15        |
| <b>4. Controlo de odores</b>  | <b>16</b> |
| 4.1 Introdução  | 16        |
| 4.2 Técnicas de minimização de odores                               | 16        |
| 4.2.1 Adsorção em fibras de carvão activado                         | 17        |
| 4.2.2 Filtros de redução de odores                                  | 17        |
| 4.2.3 Biofiltração  | 17        |
| 4.2.4 Lavador de gases pro-bilt TM                                  | 17        |
| 4.2.5 Filtro de Ar  | 18        |
| 4.2.6 Ozonização  | 18        |
| 4.2.7 Extractor de gases  | 18        |

---

|   |           |
|---|-----------|
| 4.2.8 Ecosorb ®   | 19        |
| 4.2.9 Damine ™ e Chi-X ®  | 19        |
| 4.2.10 Emex Gotas   | 19        |
| 4.2.11 Spray contendo substâncias anfotéricas   | 20        |
| 4.2.12 Combinação agente oxidante e enzima  | 20        |
| <b>5. Formas de obtenção de energia</b>   | <b>21</b> |
| 5.1 Introdução  | 21        |
| 5.2 Energia Solar Térmica   | 23        |
| 5.3 Energia Solar Eólica  | 23        |
| <b>6. Abordagem experimental</b>  | <b>26</b> |
| 6.1 Materiais   | 26        |
| 6.1.1 Reagentes   | 26        |
| 6.1.2 Outros materiais  | 26        |
| 6.2 Equipamentos  | 26        |
| 6.3 Descrição experimental  | 27        |
| 6.3.1 Enquadramento   | 27        |
| 6.3.2 Optimização do método   | 27        |
| 6.3.3 Planeamento   | 28        |
| 6.3.4 Testes olfactométricos  | 28        |
| 6.3.5 Titulação iodométrica   | 29        |
| <b>7. Resultados e Discussão</b>  | <b>30</b> |
| 7.1 Optimização do método   | 30        |
| 7.2 Ensaio 1  | 32        |
| 7.3 Ensaio 2  | 34        |
| 7.4 Ensaio 3 - ensaio com adsorvente (PAC) e Absorvente (Fralda)                        | 36        |
| 7.5 Ensaio 4 - ensaio com adsorvente (PAC) e Oxidante (KMnO <sub>4</sub> )              | 40        |
| 7.6 Ensaio 5 - ensaio com adsorvente (zeólito) e absorvente (ZnO)                       | 46        |
| 7.7 Ensaio 6 - ensaio com oxidante (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e FeSO <sub>4</sub> | 51        |
| <b>8. Conclusões</b>  | <b>57</b> |
| <b>9. Sugestões para trabalhos futuros</b>  | <b>60</b> |
| <b>10. Referências bibliográficas</b>   | <b>61</b> |
| <b>11. Anexos</b>   | <b>65</b> |

**ÍNDICE DE TABELAS**

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| Tabela 1: Concentração de NH <sub>3</sub> e efeitos na saúde humana.  | 13          |
| Tabela 2: Concentração de H <sub>2</sub> S e efeitos na saúde.  | 14          |
| Tabela 3: Características dos principais compostos odoríficos associados aos RSU.   | 15          |
| Tabela 4: Massas de PAC adicionadas a cada frasco.  | 32          |
| Tabela 5: Massas de PAC adicionadas a cada frasco.  | 34          |
| Tabela 6: Condições do ensaio 3 com PAC e Abs.  | 36          |
| Tabela 7: Tabela referente à análise da variância .   | 38          |
| Tabela 8: Tabela referente à falta de ajuste.   | 38          |
| Tabela 9: Tabela referente ao efeito das variáveis.   | 38          |
| Tabela 10: Resultados da titulação iodométrica.   | 39          |
| Tabela 11: Condições do ensaio 4 com PAC e KMnO <sub>4</sub> .  | 41          |
| Tabela 12: Tabela referente à análise da variância.   | 44          |
| Tabela 13: Tabela referente ao efeito das variáveis.  | 44          |
| Tabela 14: Tabela referente à análise da variância.   | 45          |
| Tabela 15: Tabela referente ao efeito das variáveis.  | 45          |
| Tabela 16: Condições do ensaio 5, com zeólito e ZnO.  | 46          |
| Tabela 17: Tabela referente à análise da variância.   | 49          |
| Tabela 18: Tabela referente à falta de ajuste.  | 49          |
| Tabela 19: Tabela referente ao efeito das variáveis.  | 50          |
| Tabela 20: Tabela referente à análise da variância.   | 50          |
| Tabela 21: Tabela referente aos ensaios com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e FeSO <sub>4</sub> .   | 51          |
| Tabela 22: Tabela referente à análise da variância.   | 54          |
| Tabela 23: Tabela referente à falta de ajuste.  | 55          |
| Tabela 24: Tabela referente ao efeito das variáveis.  | 55          |
| Tabela 25: Tabela referente à análise da variância.   | 55          |
| Tabela 26: Tabela referente à falta de ajuste.  | 56          |
| Tabela 27: Área total do cromatograma para o ensaio branco.   | 66          |
| Tabela 28: Áreas e respectivos tempos de retenção de cada um dos picos e área total do cromatograma para o ensaio com a coluna a uma temperatura de 40°C.                   | 66          |
| Tabela 29: Áreas e respectivos tempos de retenção de cada um dos picos e área total do cromatograma para o ensaio com a seringa SPME usando um tempo contacto de 5 minutos. | 73          |

**ÍNDICE DE TABELAS DOS ANEXOS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 30: Áreas e respectivos tempos de retenção de cada um dos picos e área total do cromatograma para o ensaio com a seringa SPME e com agitação de 15 minutos. | 67 |
| Tabela 31: Áreas dos picos e área total do cromatograma para o ensaio com a ampola.  | 67 |
| Tabela 32: Área total do cromatograma para cada um dos ensaios referentes ao ensaio de optimização das condições de trabalho.                                      | 67 |
| Tabela 33: Área total dos picos para o ensaio branco.  | 68 |
| Tabela 34: Área total dos picos para o ensaio com 0,32 g de PAC.   | 68 |
| Tabela 35: Área total dos picos para o ensaio com 0,08 g de PAC.   | 68 |
| Tabela 36: Área total dos picos para o ensaio branco.  | 69 |
| Tabela 37: Área total dos picos para o ensaio com 0,32 g de PAC.   | 69 |
| Tabela 38: Área total dos picos para o ensaio com 0,08 g de PAC.   | 69 |
| Tabela 39: Área total dos picos para o ensaio com 0,16 g de PAC.   | 69 |
| Tabela 40: Respostas de cada uma das pessoas da equipa que realizaram o teste olfactométrico (ensaio 3).   | 70 |
| Tabela 41: Áreas de cada um dos picos e respectivos tempos de retenção, bem como área total do cromatograma para cada ensaio.                                      | 71 |
| Tabela 42: Respostas de cada uma das pessoas da equipa que realizaram o teste olfactométrico (ensaio 4).   | 72 |
| Tabela 43: Áreas de cada um dos picos e respectivos tempos de retenção, bem como área total do cromatograma para cada ensaio.                                      | 73 |
| Tabela 44: Respostas de cada uma das pessoas da equipa que realizaram o teste olfactométrico (ensaio 5).   | 74 |
| Tabela 45: Áreas de cada um dos picos e respectivos tempos de retenção, bem como área total do cromatograma para cada ensaio.                                      | 75 |
| Tabela 46: Respostas de cada uma das pessoas da equipa que realizaram o teste olfactométrico (ensaio 6).   | 76 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| Figura 1: O contentor Molok   | 5           |
| Figura 2: Etapas de um processo analítico por cromatografia gasosa  | 9           |
| Figura 3: Dispositivo de SPME (A- fibra retraída; B- Fibra exposta; C – Fibra exposta em que o êmbolo se encontra travado pelo pino no centro da fenda em “z”). | 11          |
| Figura 4: Representação de células mono cristalinas   | 21          |
| Figura 5: Representação de células poli cristalinas   | 22          |
| Figura 6: Representação de silício amorfo   | 22          |
| Figura 7: Representação de um painel solar  | 23          |
| Figura 8: Representação de uma turbina  | 24          |
| Figura 9: Gráfico referente ao ensaio de optimização das condições de trabalho, com a coluna a 40 °C.   | 31          |
| Figura 10: Área total de cromatograma de cada ensaio, para as diferentes massas de PAC adicionadas.   | 32          |
| Figura 11: Percentagem de remoção de COVs em função da massa de PAC utilizada em cada ensaio.   | 33          |
| Figura 12: Área total de cromatograma de cada ensaio, para as diferentes massas de PAC adicionadas.   | 35          |
| Figura 13: Percentagem de remoção de COVs em função da massa de PAC utilizada em cada ensaio.   | 37          |
| Figura 14: Valor médio obtido em cada teste olfactométrico, e respectivas barras de desvio-padrão associado.  | 40          |
| Figura 15: Área total de cromatograma para os diferentes ensaios.   | 42          |
| Figura 16: Percentagem de remoção de COVs para cada ensaio em duplicado.  | 43          |
| Figura 17: Valor médio obtido em cada teste olfactométrico, e respectivas barras de desvio padrão associado.  | 43          |
| Figura 18: Área total de cromatograma para os diferentes ensaios.   | 47          |
| Figura 19: Percentagem de remoção de COVs para cada ensaio.   | 48          |
| Figura 20 : Valor médio obtido em cada teste olfactométrico, e respectivas barras de desvio padrão associado.   | 48          |
| Figura 21: Área total de cromatograma para os diferentes ensaios e respectivos duplicados.  | 52          |
| Figura 22: Percentagem de remoção de COVs para cada ensaio em duplicado   | 53          |
| Figura 23: Valor médio obtido em cada teste olfactométrico, e respectivas barras de desvio padrão associado.  | 54          |

**ÍNDICE DE FIGURAS DOS ANEXOS**

|   |    |
|---|----|
| Figura 24: Resultado do teste olfatométrico (ensaio 3). | 70 |
| Figura 25: Resultado do teste olfatométrico (ensaio 4)  | 71 |
| Figura 26: Resultado do teste olfatométrico (ensaio 5). | 74 |
| Figura 27: Resultado do teste olfatométrico (ensaio 6). | 76 |

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

Para além da simbologia e abreviaturas normalizadas, houve necessidade de recorrer a outras, de aplicação específica ao presente documento, que se apresentam de seguida.

### Unidades

---

ppm – Parte por milhão em massa

ppm<sub>v</sub> – Parte por milhão, em volume

### Abreviaturas

---

CCD           Planeamento central composto

CG            Cromatografia gasosa

COVs         Compostos orgânicos voláteis

m – massa, expressa em grama (g)

RSU          Resíduos sólidos urbanos

SPME         Solid Phase Micro Extration

V – volume, expresso em mililitro (mL), litro (L) ou microlitro (µL)

x<sub>1</sub>            Variável 1 do planeamento factorial

x<sub>2</sub>            Variável 2 do planeamento factorial

### Compostos

---

CH<sub>3</sub>SH       Mercaptano de metilo

FeSO<sub>4</sub>        Sulfato de Ferro (II)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>         Peróxido de hidrogénio

H<sub>2</sub>S            Sulfureto de hidrogénio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>        Ácido sulfúrico

HCl            Ácido clorídrico

He             Hélio

KMnO<sub>4</sub>        Permanganato de potássio

NaOH          Hidróxido de sódio

NH<sub>3</sub>          Amoníaco

N<sub>2</sub>            Azoto

PAC            Carvão activado em pó

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 ENQUADRAMENTO E OBJECTIVO**

O presente trabalho tem como objectivo principal identificar e apresentar práticas, de carácter mecânico, ou de carácter físico-químico, para a minimização de odores produzidos pelos RSU enquanto se encontram confinados nos contentores.

A pesquisa bibliográfica apresentada pretendeu enquadrar o problema da emissão de odores, focando aspectos como a caracterização e a sua ocorrência em contentores de resíduos sólidos urbanos, A investigação nesta área, patente em artigos de revistas científicas, é praticamente inexistente, foca-se apenas na identificação dos compostos responsáveis pelos maus odores. Relativamente aos odores provenientes das estações de tratamento de águas residuais existem já alguns estudos efectuados. Foram também consultados documentos regulamentares e de encontros científicos e ainda pesquisa temática na internet.

O período da revisão bibliográfica abrangeu todo o período em que decorreu a elaboração deste estudo, num esforço contínuo de actualização da informação.

Este trabalho apresenta uma componente experimental, que apresenta as diferentes alternativas que foram testadas tendo como objectivo seleccionar as mais eficazes na minimização da emissão de odores resultantes de contentores de RSU. A avaliação do efeito das diferentes alternativas testadas teve uma componente analítica – principalmente por cromatografia gasosa – e uma componente sensorial.

### **1.2 ESTRUTURA DO DOCUMENTO**

Este trabalho apresenta uma estrutura, dividida em duas componentes, a primeira que integra o enquadramento temático, fruto da pesquisa bibliográfica efectuada, e o segundo que integra o trabalho laboratorial desenvolvido, a análise dos dados obtidos a discussão e conclusões decorrentes do estudo.

O enquadramento temático, refere a origem e natureza dos odores, quais os seus efeitos, e de que forma podem ser controlados e minimizados.

Referem-se ainda algumas formas de obtenção de energia externa. São também descritos alguns métodos aplicáveis na avaliação de odores, nomeadamente métodos sensoriais – olfactométricos - e métodos analíticos – cromatografia gasosa.

Deste modo, a informação recolhida com a pesquisa bibliográfica, é apresentada nos capítulos 2, 3 e 4.

O capítulo 2 corresponde à caracterização dos odores e enquadramento, focando aspectos como origem, natureza e composição dos mesmos, factores limitantes da ocorrência de odores, a transferência entre as fases líquida e gasosa e implicações dos odores na vida humana. São descritos também alguns métodos aplicáveis na sua avaliação, nomeadamente métodos sensoriais – olfactométricos e métodos analíticos – cromatografia gasosa.

No capítulo 3 são apresentadas quais as implicações da ocorrência de odores na saúde humana, devido à volatilização de cada um dos principais compostos orgânicos voláteis.

No capítulo 4, são apresentadas uma breve introdução ao controlo de odores e sua minimização. Existem várias técnicas que podem ser utilizadas eficientemente na minimização de odores, que apresentam no entanto, algumas limitações no que se refere à sua aplicação em contentores de RSU.

No capítulo 5 são referidas algumas formas alternativas de obtenção de energia, visto que pode haver necessidade de implementar um mecanismo que careça de uma fonte de energia externa.

O trabalho desenvolvido é apresentado no capítulo 6, onde se especifica a metodologia adoptada, materiais e equipamentos utilizados.

No capítulo 7 apresentam-se os resultados obtidos, para todos os ensaios realizados, com as diferentes componentes associadas, recorrendo à cromatografia gasosa (CG), titulação iodométrica, e testes olfactométricos. Neste capítulo faz-se uma análise dos resultados obtidos.

As principais conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 8.

No capítulo 9 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

As referências bibliográficas consultadas e utilizadas na elaboração do presente documento, no capítulo 10.

Finalmente são apresentados no capítulo 11 os anexos deste trabalho.

## 2. CARACTERIZAÇÃO

### 2.1 DEFINIÇÕES E ENQUADRAMENTO

#### 2.1.1 Resíduos sólidos urbanos

É considerado um resíduo, qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os previstos em portaria dos Ministérios da Economia, da Saúde, da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas e do Ambiente, em conformidade com o Catálogo Europeu de Resíduos (CER), aprovado por decisão da Comissão Europeia.

Segundo o Decreto-Lei nº 239 de 9 de Setembro de 1997, define-se Resíduo Sólido Urbano (RSU) como *“os resíduos domésticos ou outros resíduos semelhantes, em razão da sua natureza ou composição, nomeadamente os provenientes do sector de serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de saúde, desde que, em qualquer dos casos, a produção diária não exceda 1100 L por produtor”*.

De uma forma semelhante, de acordo com o Decreto-Lei nº 152 de 23 de Maio de 2002 no que se refere à admissão de resíduos em aterro controlado, consideram-se Resíduos Urbanos (RU) *“os resíduos provenientes das habitações bem como outros resíduos que, pela sua natureza ou composição, sejam semelhantes aos resíduos provenientes das habitações”*.

#### 2.1.2 Odores

É definido odor como uma propriedade de um composto, definida em termos de estrutura química e concentração, que afecta o olfacto, ou seja, é o atributo organoléptico perceptível pelo órgão olfactivo por inalação de compostos voláteis. Estes compostos são referidos como odoríficos, pelo facto de estimularem o olfacto humano por forma a que o odor seja perceptível, sendo o odor perceptível quando o composto odorífico possui um peso molecular entre 15 e 300 g/mol e é solúvel em água e em lípidos. Geralmente a qualidade do odor é associada ao tipo de ligações químicas e o potencial odorífico é relacionado com o peso molecular, na medida em que quanto menor for o peso molecular do compostos, maior será a sua volatilidade e consequentemente maior será a probabilidade de ter um odor mais intenso e uma melhor percepção. Por outro lado, a

percepção de odores é a tomada de conhecimento dos efeitos de um estímulo sensorial simples ou múltiplo, que varia de indivíduo para indivíduo, de acordo com a natureza química dos compostos, a condição física e o historial ambiental e psicológico do indivíduo, não estando linearmente relacionada com a concentração dos compostos odoríferos.

De um modo geral, a causa dos odores está associada à presença de compostos odoríferos no ar, em consequência de emissões químicas gasosas, podendo a sensibilidade a um odor ser influenciada por exposições anteriores, ou seja, pela diminuição da intensidade de percepção do odor em consequência de exposições prolongadas ou pela adaptação olfactiva.

Os odores que causam incómodo estão normalmente associados a ambientes perigosos ou desagradáveis, sendo frequentes em contentores de resíduos sólidos urbanos (RSU). Podem constituir um problema para as populações circundantes das referidas instalações e o contacto com matéria orgânica em decomposição deve ser evitado, pois esta poderá representar um risco para a saúde pública.

## **2.2 ORIGEM E NATUREZA DOS ODORES**

O Molok® é um sistema para depósito de RSU que tem uma capacidade equivalente a cinco contentores convencionais. Apesar de haver uma sensibilização para que todas as pessoas contribuam para um ambiente melhor, separando os materiais recicláveis e colocando os restantes resíduos dentro de sacos fechados certificando-se que o contentor fica sempre fechado, há no entanto, produção de lixiviados que além de produzirem maus odores, podem sujar a via pública durante as operações de esvaziamento dos contentores do tipo Molok®.

Os lixiviados são efluentes líquidos que circulam através da massa de RSU confinados e que resultam da água existente nos resíduos de origem orgânica e da degradação biológica desses mesmos resíduos.

A emissão de odores, associada aos contentores de resíduos sólidos denominados Molok®, constitui na actualidade um problema a nível ambiental, nomeadamente em centros urbanos. Dado que estes contentores se encontram instalados em locais de acesso público pedonal, os compostos odoríferos podem constituir uma ameaça para a segurança e saúde de todos. O seu controlo e a sua minimização são, na actualidade uma preocupação para algumas entidades.



Figura 1: O contentor Molok®.

Os compostos odoríficos são constituídos por moléculas relativamente pequenas e voláteis, de origem inorgânica ou orgânica, sendo neste último caso integrados no grupo dos compostos orgânicos voláteis, vulgarmente designados por COVs.

Os RSU apresentam uma composição propícia à formação de odores dado que contêm proteínas, hidratos de carbono, óleos e gorduras e ureia cuja decomposição microbiológica podem originar compostos odorífico. A decomposição anaeróbia de hidratos de carbono produz ácidos gordos voláteis (AGV), como o ácido butírico, e a degradação das proteínas origina a formação de mercaptanos ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ). O amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) tem a sua principal origem na decomposição da ureia. Os RSU's também apresentam altos teores de enxofre, em quantidade suficiente para promover a formação de odores, nomeadamente através da redução anaeróbia dos sulfatos a sulfuretos.

A ocorrência de odores num Molok® está associada à presença, predominante, dos seguintes compostos:

- Amoníaco ( $\text{NH}_3$ );
- Sulfureto de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{S}$ );
- Mercaptanos, nomeadamente, mercaptano de metilo ( $\text{CH}_3\text{SH}$ );
- Aminas, nomeadamente, metilaminas, etilaminas, escatol e indol;
- Ácidos gordos voláteis, como o ácido butírico.

Os odores mais intensos produzidos num contentor estão principalmente associados a compostos sulfurados, como o sulfureto de hidrogénio (que normalmente se apresenta em concentrações mais significativas), mercaptano de metilo, sulfureto de dimetilo e

disulfureto de dimetilo, e a compostos azotados, como o amoníaco, as aminas, o indol e escatol.

## **2.3 FACTORES LIMITANTES DA OCORRÊNCIA DE ODORES**

### **2.3.1 Transferência de compostos entre as fases líquida e gasosa**

A ocorrência de odores está directamente relacionada com a presença de compostos odoríficos na fase líquida (lixiviado) e com a transferência desses compostos da fase líquida para a fase gasosa (odor) (Hvitved-Jacobsen e Volertsen, 2001).

Quando os compostos se mantêm na fase líquida são posteriormente oxidados, por via química ou biológica, a compostos potencialmente menos odoríficos. Num contentor, o principal mecanismo associado à transferência dos compostos entre as fases líquida-gasosa inclui a volatilização. A volatilização trata-se de um processo de libertação de compostos dissolvidos a partir de uma fase líquida para a atmosfera existente no interior do contentor, no sentido de ser estabelecido o equilíbrio entre as concentrações na fase líquida e na fase gasosa.

### **2.3.2 Composição dos resíduos sólidos urbanos**

A composição dos RSU é um dos factores impulsionadores ou limitantes da ocorrência de odores dado que a presença de compostos odoríficos em solução resulta da composição destes, das alterações químicas e bioquímicas que tenham ocorrido durante a sua permanência no interior dos contentores, bem como o tempo de residência dos mesmos no espaço confinado. As temperaturas elevadas, o mau acondicionamento e ainda a falta de limpeza dos denominados contentores, contribuem para o a ocorrência de reacções que originam odores desagradáveis.

## **2.4 AVALIAÇÃO DO ODOR**

### **2.4.1 Considerações gerais**

O crescente nível de urbanização e a conseqüente ocupação do espaço implica que se coloquem mais contentores nas proximidades ou que estes sejam integrados em zonas urbanas habitacionais. Este fenómeno torna imperativo o estabelecimento de meios de redução do incómodo dos odores na comunidade, através da aplicação de tecnologias de controlo de odores seleccionadas em função da dimensão do problema que, por sua vez, é definida por avaliação do odor. Esta avaliação inclui a quantificação de compostos odoríficos presentes no ar, quer recorrendo a métodos analíticos quer, recorrendo a métodos sensoriais.

A avaliação no local pode ser feita através de métodos expeditos (geralmente colorimétricos), da análise sensorial ou recorrendo à olfactometria. A avaliação em laboratório através de métodos instrumentais de análise inclui a aplicação de cromatografia gasosa e de espectrometria de massa, implicando a recolha de amostras na fonte e o seu transporte até ao laboratório. O tipo de metodologia de amostragem empregue depende do tipo de análise a efectuar sobre a amostra e da concentração necessária à obtenção de resultados representativos.

#### **2.4.1.1 Métodos Sensoriais**

Os métodos sensoriais baseiam-se no efeito da percepção do composto odorífico pelo sistema olfactivo humano, recorrendo a um grupo de pessoas para avaliar e caracterizar a resposta humana à presença de compostos químicos odoríficos no ar inalado. De acordo com estes métodos é possível avaliar o odor através dos seguintes parâmetros: detectabilidade (concentração limite de detecção); intensidade (percepção do odor ou concentração limite de reconhecimento); tom hedónico (grau de agradabilidade ou desagradabilidade); qualidade; e potencial incómodo.

#### **2.4.1.2 Olfactometria**

A olfactometria mede a concentração de compostos odoríficos expressa em unidades de odor por metro cúbico de ar ( $\text{ou}/\text{m}^3$ ) tendo por base o volume de recolha de amostras.

Num estudo de odores temos que distinguir alguns aspectos diferentes que determinam os problemas causados por focos emissores, nomeadamente, a geração e emissão. Em relação ao primeiro ponto, a população não está ainda sensibilizada para a correcta separação de resíduos gerados. Assim sendo, são colocados resíduos em sacos, que muitas vezes não são devidamente acondicionados e posteriormente são colocados em contentores de resíduos, como os Molok<sup>®</sup>. Os odores gerados concentram-se no interior dos contentores e aquando da sua abertura, são emitidos para o ambiente. Em geral, a emissão de odores está muito ligada ao fluxo de ar emitido e pela forma como estes se libertam dependem da natureza dos resíduos.

Medição sensorial do odor, também designada por olfactometria, utiliza pessoas para a avaliação da resposta ao estímulo olfactivo. A olfactometria pode ser efectuada através de instrumentos, designados por olfactómetros, caracterizados por diluírem uma amostra

de ar, em sucessivas diluições decrescentes, de um gás neutro (Applus e LABAQUA, 2007).

#### **2.4.2 AMOSTRAGEM**

A amostragem define o processo de selecção de amostras representativas de uma população ou grupo a avaliar. Neste trabalho, a amostragem diz respeito à recolha de amostras gasosas contendo compostos odoríficos, representativas da massa de ar contaminado que se pretende avaliar. A metodologia de amostragem tem como principais requisitos a não alteração das características e a representatividade da fonte emissora e a preservação da amostra até análise posterior.

Deste modo, a selecção da metodologia de amostragem deverá ter em consideração os seguintes aspectos (EPA, 2001):

- natureza dos compostos odoríficos;
- tipo de fonte emissora;
- propósito da medição;
- tipo de avaliação a que será sujeita a amostra.

#### **2.4.3 MEDIÇÃO ANALÍTICA**

A medição analítica tem como vantagens a objectividade, reprodutibilidade, precisão e fiabilidade, estabelecendo uma relação directa com os modelos teóricos de formação e emissão de odores.

Os odores emitidos a partir dos RSU são constituídos por uma mistura de muitos compostos voláteis. Dos métodos analíticos capazes de identificar e quantificar a maioria destes compostos destacam-se a cromatografia em fase gasosa, através da qual os compostos químicos são separados com base nas suas propriedades físico-químicas (nomeadamente a volatilidade, a polaridade e geometria da molécula), possibilitando a identificação qualitativa através do tempo de interacção entre o composto e a fase estacionária da coluna cromatográfica e a respectiva quantificação. Quando se pretende identificar os compostos presentes na amostra sem recurso exclusivo à comparação directa dos tempos de retenção, complementa-se a análise com espectrometria de massa.

#### 2.4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

A qualidade de um método analítico é determinada, como representado na figura 1, pela qualidade de suas etapas, com seus erros experimentais. Esta qualidade depende da técnica de amostragem, e da capacidade de seleccionar uma fracção representativa da amostra primária. É comum não se analisar quimicamente matrizes na forma bruta, pois elas costumam gerar interferências e incompatibilidades com equipamentos analíticos. A preparação da amostra inclui a sua compatibilização com a técnica que fornecerá os dados químicos. A utilização do SPME (*Solid Phase Micro Extraction*) é uma opção que tem sido utilizada para essas operações que criam o elo entre a matriz química e a instrumentação analítica, sendo particularmente interessante para Cromatografia Gasosa.

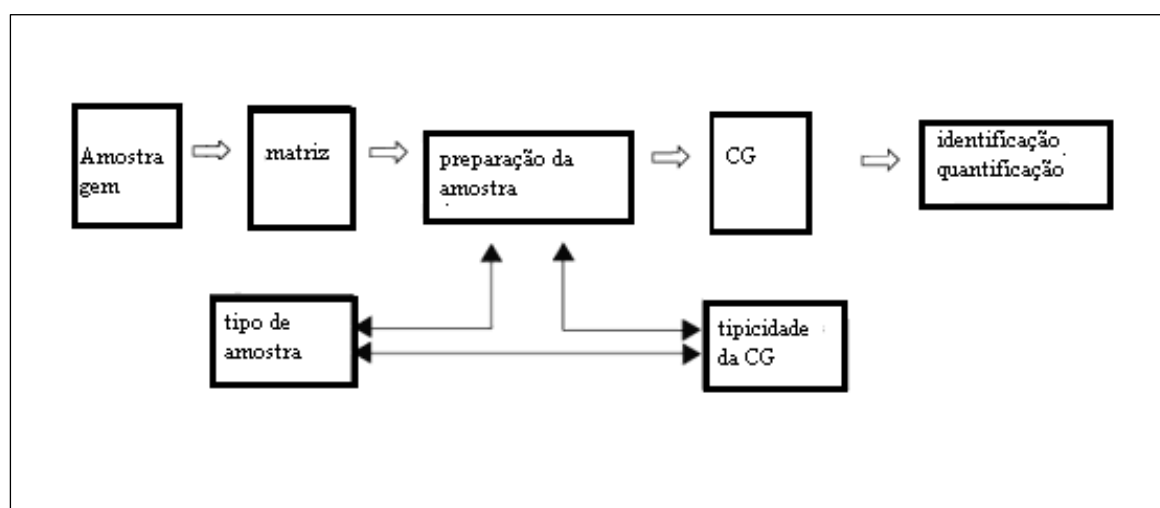


Figura 2: Etapas de um processo analítico por cromatografia gasosa (fonte: www.scielo.br).

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é injectada com recurso a uma seringa de capacidade na ordem dos microlitros e introduzida num fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Os gases mais utilizados são Hélio (He), Hidrogénio (H<sub>2</sub>) e Azoto (N<sub>2</sub>). Este fluxo de gás e a amostra vaporizada passam por um tubo contendo a fase estacionária FE - coluna cromatográfica - onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comum um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com coluna de enchimento) ou sobre a própria parede do tubo.

As características fundamentais de um sistema de CG são: retenção / selectividade, eficiência e resolução.

- Retenção e Selectividade. Na CG, o parâmetro de retenção é o tempo de retenção,  $t_r$ . Define-se como o tempo decorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico.

As substâncias separadas saem da coluna conjuntamente com o gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal eléctrico proporcional à quantidade de material. O registo deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

Destacam-se como principais vantagens da Cromatografia Gasosa o facto de ser um meio rápido para determinar o número de componentes de uma mistura determinar a presença de impurezas.

Neste trabalho foi utilizada uma técnica de preparação de amostra sem solventes, SPME (*Solid Phase Micro Extraction*), ou seja, micro extracção em fase sólida. A SPME usa uma fibra recoberta por um polímero para concentrar compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis numa única etapa de extracção. A fibra da SPME fica presa a um êmbolo, dentro de uma agulha protectora, que é presa num cabo que se parece com uma micro seringa. O êmbolo dentro do cabo move a fibra de SPME para dentro e para fora da agulha protectora para extracção de compostos orgânicos da amostra. Os compostos orgânicos são adsorvidos sobre o filme extractor, líquido da fibra durante um tempo pré-determinado. A fibra da SPME é retraída para dentro da agulha protectora que é injectada no injector do cromatógrafo gasoso. Os compostos orgânicos são, sem seguida, transferidos termicamente para a coluna cromatográfica para separação e quantificação. Posteriormente, a fibra da SPME é novamente retraída para dentro da agulha e retirada do injector para análise da amostra subsequente (Figura 3) (Sigma-Aldrich, 2008).

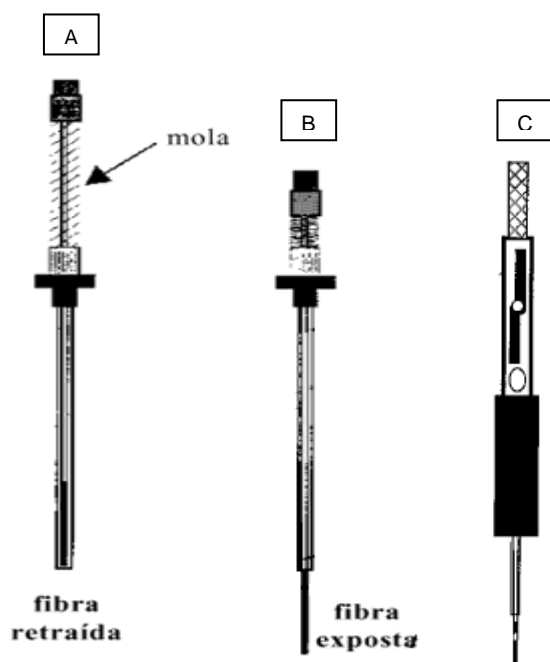


Figura 3: Dispositivo de SPME (A- fibra retraída; B- Fibra exposta; C – Fibra exposta e o êmbolo encontra-se travado pelo pino no centro da fenda em “z” (Sigma-Aldrich, 2008).

### **3. IMPLICAÇÕES DA OCORRÊNCIA DE ODORES EM CONTENTORES DE RSU**

#### **3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Com a acumulação de resíduos orgânicos nos contentores denominados Molok®, alguns compostos odoríferos podem causar riscos para a saúde pública.

Os efeitos da ocorrência de odores estão directamente relacionados com o carácter ofensivo do odor que, por sua vez, dependerá da sua frequência, intensidade, duração, tipo e localização. Por norma, os odores emitidos pelos contentores e que atingem a comunidade vizinha são caracterizados por serem ofensivos mas em baixas concentrações, pelo que as implicações da sua ocorrência estão mais relacionadas com o *stress* que a detecção do odor promove na população do que com quaisquer efeitos físicos directos. Este *stress* pode gerar efeitos físicos em indivíduos mais sensíveis e conduzir à deterioração das relações humanas e da economia local.

O principal impacto da ocorrência de odores numa área urbana diz respeito à diminuição da qualidade de vida da comunidade. A diminuição da qualidade de vida, pode conduzir a perda de apetite, *stress* psicológico, sintomas como insónia e comportamento irracional. As pessoas que diariamente convivem com esta realidade manifestam o seu desagrado devido aos odores oriundos dos contentores. Desta forma, e uma vez que tem vindo a aumentar o índice de ocupação urbana, e por consequência aumentam o número de contentores de RSU nas redondezas, aumentam também as queixas relacionadas com os odores.

Estas queixas podem ser influenciada por vários factores:

- intensidade e qualidade do odor – características directamente relacionadas com incómodo causado pela ocorrência de odores;
- duração e frequência do odor – odores desagradáveis que ocorrem uma vez por semana e por pouco tempo, podem não perturbar;
- altura do dia em que o odor está presente – factor que afecta significativamente a aceitação do odor, uma vez que há uma menor probabilidade para aceitar os odores que ocorrem à noite e perturbam o sono dos residentes e aqueles que ocorrem durante o fim-de-semana e interferem com as actividades de lazer.

Assim sendo, tem sido constante a preocupação em minimizar os odores provenientes dos contentores, através de sensibilização da comunidade, na forma como actua e também na recolha de resíduos e tempo de permanência dos mesmos.

### 3.2 IMPACTOS NA SAÚDE HUMANA

#### 3.2.1 AMONÍACO

O amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) é um gás incolor de odor acre, que se dissolve facilmente em água, presente em alguns produtos de limpeza doméstica e sais de cheiro. Este forma-se durante o processo de putrefacção das substâncias vegetais e animais por degradação das proteínas. Este composto causa alguns efeitos na saúde humana, nomeadamente irritação nos olhos e vias respiratórias.

Na tabela seguinte é apresentado um resumo do efeito na saúde humana em função das concentrações de amoníaco no ar ambiente.

Tabela 1: Concentração de  $\text{NH}_3$  e efeitos na saúde humana (IsseyeLang, 2001; ATSDR, 2004c).

| CONCENTRAÇÃO DE $\text{NH}_3$<br>(ppm) | EFEITO NA SAÚDE HUMANA  |
|--|---|
| ≤ 25                                   | Concentração média de exposição sem efeitos adversos para quase todos os indivíduos, num período de 8 h/dia e 40 h/semana     |
| 25 – 50                                | Odor detectável   |
| 50 – 100                               | Ligeira irritação dos olhos, nariz e garganta, podendo desenvolver tolerância em 1-2 semanas sem efeitos adversos posteriores |
| 140                                    | Irritação moderada dos olhos, sem sequelas a longo prazo para exposições inferiores a 2 horas                                 |
| 400                                    | Irritação moderada da garganta  |
| 500                                    | Valor limite, a partir do qual existe perigo de vida ou para a saúde  |
| 700                                    | Lesão imediata dos olhos  |
| 1000                                   | Lesões das vias respiratórias   |
| 1700                                   | Espasmo da laringe  |
| 2500-4500                              | Morte após meia hora de exposição   |
| 2500-6500                              | Edema pulmonar  |
| 5000                                   | Morte rápida  |

### 3.2.2 Ácido Sulfídrico

O ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), também conhecido como sulfureto de hidrogénio é um gás incolor e inflamável com um forte e desagradável odor de ovos podres. Este gás é algumas vezes referido como "gás de cano de esgoto". Este ácido é muito venenoso, irritante para os olhos e vias respiratórias, mesmo a baixas concentrações e pode actuar como depressivo.

Na tabela seguinte é apresentado um resumo do efeito na saúde humana em função das concentrações de ácido sulfídrico no ar ambiente.

Tabela 2: Concentração de  $H_2S$  e efeitos na saúde (Correia, 2002).

| CONCENTRAÇÃO DE $H_2S$<br>(ppm) | EFEITO NA SAÚDE<br>HUMANA   |
|---------------------------------|---|
| 0,1                             | Odor detectável   |
| 3                               | Odor ofensivo   |
| 10                              | Dor de cabeça, náusea, garganta e olhos irritados                 |
| 50                              | Danos nos olhos   |
| 100                             | Perda de olfacto, conjuntivites, dificuldades respiratórias       |
| 300                             | Edema pulmonar  |
| 500                             | Forte estimulação nervosa   |
| 500-700                         | Perda de consciência e possibilidade de morte em 30-60 minutos    |
| 700-1000                        | Perda de consciência rápida                                       |
| 1000-2000                       | Colapso respiratório imediato, paralisia, morte em alguns minutos |

### 3.2.3 MERCAPTANO DE METILO

O mercaptano de metilo ( $CH_3SH$ ) é um gás incolor, inflamável, com um odor característico de couves em decomposição. A sua ocorrência no ar resulta da degradação da matéria orgânica, nomeadamente de alhos e cebolas. Devido ao seu odor desagradável, a inalação de mercaptano de metilo está associada a problemas neurológicos e é considerado possível causador de morte. No entanto não existe informação sobre os limites de concentrações. Sabe-se apenas que a maioria dos seres humanos detecta o seu odor a muito baixas concentrações, nomeadamente a 0,0016 ppm (ATSDR, 1992; Mitchell, 2002).

### 3.2.4 VALORES LIMITE DE EXPOSIÇÃO

Em Portugal, as concentrações de poluentes atmosféricos em espaços confinados devem respeitar a Norma Portuguesa NP 1796:2007, onde se encontra, para vários compostos químicos, o Valor Limite de Exposição (VLE), definido como o valor da concentração abaixo da qual se admite que a maioria dos indivíduos pode ser expostos sucessivamente, dia após dia, sem efeitos adversos na sua saúde.

As concentrações de exposição deverão estar associadas aos respectivos tempos de exposição, categorizados na Norma Portuguesa NP1796:2007 da seguinte forma:

- Concentrações médias ponderadas (MP), para período de exposição de 8 h/dia e 40 h/semana;
- Concentrações máximas para exposições de curta duração (CD), até 15 minutos contínuos, no máximo de quatro exposições por dia e espaçadas de, pelo menos, 60 minutos entre exposições sucessivas, não excedendo o valor limite de exposição com base na média ponderada;
- Concentração máxima que nunca deve ser excedida (CM), mesmo que Instantaneamente.

Na tabela 3, apresentam-se as principais características dos compostos odoríficos mais significativos, nomeadamente no que respeita aos seus limites de deteção e de exposição.

Tabela 3: Características dos principais compostos odoríficos associados aos RSU (Adaptada de WEF/ASCE, 1995).

| Composto odorífico   | Fórmula química    | Peso molecular (g/mol) | Volatilidade a 25 ° C (ppm <sub>v</sub> ) | Valor limite (ppm <sub>v</sub> ) |                   | Descrição do odor     |
|----------------------|--------------------|------------------------|---|----------------------------------|-------------------|-----------------------|
|                      |                    |                        |   | de deteção                       | de reconhecimento |                       |
| Amoníaco             | NH <sub>3</sub>    | 17,04                  | Gás                                       | 17                               | 37                | Acre, irritante       |
| Ácido Sulfídrico     | H <sub>2</sub> S   | 34,08                  | Gás                                       | 0,0005                           | 0,0047            | Ovos podres           |
| Mercaptano de metilo | CH <sub>3</sub> SH | 48,11                  | Gás                                       | 0,0005                           | 0,0010            | Couve em decomposição |

## 4. CONTROLO DE ODORES

### 4.1 INTRODUÇÃO

Os principais objectivos do controlo de odores incluem a protecção da saúde da população que circula nos locais onde se encontram os contentores e a redução do incómodo para a população.

O controlo de odores, inclui medidas preventivas, através da minimização de odores e ainda o potencial tratamento do ar odorífero, diminuindo a sua dispersão na atmosfera.

A minimização de odores incide sobre a formação e libertação de compostos odoríferos e o efeito da ocorrência dos mesmos. Uma vez formados, estes tendem a serem transferidos para a atmosfera. Apesar dos esforços que possam ser desenvolvidos no sentido de minimizar os odores, ainda é expectável que ocorram odores e que estes possam causar incomodo para a população.

O tratamento do ar odorífero, também designado por desodorização, tem como principal objectivo a remoção dos compostos causadores de odores desagradáveis presentes no ar (Lund, 1971).

### 4.2 TÉCNICAS DE MINIMIZAÇÃO DE ODORES

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas eficientemente na minimização de odores, que apresentam no entanto, algumas limitações no que se refere à sua aplicação em contentores de RSU.

Assim, as várias possibilidades para o tratamento de odores incluem os seguintes processos (Metcalf & Eddy 2003):

- Biológicos, nos quais a intervenção de microrganismos é responsável pela remoção dos compostos odoríferos através da sua decomposição e incorporação na biomassa;
- Químicos, que induzem a oxidação, a redução e, ou a precipitação dos compostos odoríferos;
- Físicos, nos quais a remoção dos compostos odoríferos do ar é feita por transferência de massa, da fase gasosa para a fase líquida (absorção) ou da fase gasosa para a fase sólida (adsorção);
- Térmicos, de combustão ou oxidação a elevadas temperaturas, que asseguram a destruição dos compostos odoríferos presentes no ar.

#### 4.2.1 ADSORÇÃO EM FIBRAS DE CARVÃO ACTIVADO

A adsorção em fibras de carvão activado (FCA), impregnadas em iodeto de potássio (KI), mostram-se muito eficientes (com valores superiores a 95%) na remoção dos sulfuretos / ácido sulfídrico; quando impregnadas em ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) permitem uma redução significativa na emissão de trimetilamina ( $(CH_3)_3N$ ) e amoníaco ( $NH_3$ ). Após utilização, as fibras podem ser regeneradas termicamente, por vapor ou quimicamente. Este processo necessita, no entanto de uma bombagem, de forma a forçar o ar a passar por entre as FCA, necessitando por isso de fornecimento de energia externa (Shin et al, 2001).

#### 4.2.2 FILTROS PARA REDUÇÃO DE ODORES

Os filtros electrostáticos da Camfil Farr (2008) originam uma carga nas partículas no seu primeiro estágio, e geralmente usam uma série de placas paralelas nas quais as partículas são recolhidas. As partículas carregadas serão atraídas para uma placa de carga oposta. As placas necessitam ser limpas com frequência para que o filtro possa manter sua eficiência máxima na remoção de odores, esta exigência de mão-de-obra constitui uma limitação no que se refere à sua aplicação aos contentores distribuídos pela via pública. Além disso, este tipo de filtros requer uma fonte de energia externa.

#### 4.2.3 BIOFILTRAÇÃO

Trata-se de um processo aplicável ao tratamento de odores, com elevada eficiência na remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs), como o  $H_2S$  e o  $NH_3$ . Como vantagem destaca-se o facto de ser um processo natural, seguro, com baixo custo de operação e de fácil manutenção. Como desvantagem destaca-se o facto de que, se os poluentes estiverem presentes em elevadas concentrações, a eficiência de remoção diminui.

Para aumentar a eficiência de remoção, o tempo de residência dos resíduos terá que ser mais elevado e será necessária uma fonte de energia externa (CAPES, 2006; Iranpour et al, 2005) .

#### 4.2.4 LAVADOR DE GASES PRO-BILT™

A HLS ECOLO desenvolveu um lavador de gases eficiente na remoção de odores provenientes de ácido sulfídrico e mercaptanos, com uma taxa de remoção de cerca de

99 %. A sua instalação é rápida e requer pouca manutenção, podendo ser aplicado para caudais até 28,32 m<sup>3</sup>/min de ar ([www.hlsecolo.com](http://www.hlsecolo.com)).

#### **4.2.5 FILTRO DE AR**

Este equipamento (patente nº US20080063558) para a redução de odores, é constituído por um filtro de ar que reduz a quantidade de partículas em suspensão, nomeadamente odores. O filtro de ar inclui dois espaços, o ar de entrada e o de saída. Assim sendo, os odores são arrastados para o filtro de ar e pré-tratados contendo anteparos e jactos de ar que promovem a agitação. Na passagem para o segundo espaço, os odores são atraídos para as superfícies dos anteparos e removidos por acção da água. A montagem deste sistema, requer um investimento considerável, o que poderá limitar a sua aplicação para a solução pretendida extraídos ([www.freepatentsonline.com](http://www.freepatentsonline.com)).

#### **4.2.6 OZONIZAÇÃO**

O equipamento inclui de um sistema capaz de eliminar odores por ozonização. (patentes nº US20070092414 e nº.US20060182672). Dependendo da aplicação do ozono, este é gerado por meio de radiação ultra-violeta ou por meio de descarga eléctrica que converte o oxigénio em ozono, sendo este último um potente agente oxidante capaz de eliminar odores.

O ozono é transferido de uma forma homogénea para o local em que há libertação dos gases (odores), em níveis de concentração considerados seguros pela *Occupational Safety & Health Administration* (OSHA). O ozono, além de minimizar odores diminui a humidade relativa do ar confinado. Todavia este processo apresenta desvantagens: ozono não pode ser armazenado, sendo que a sua produção terá que ser feita no local da aplicação, o que encarece extraordinariamente o processo quer a nível de investimento quer a nível de operação, devido aos elevados consumos energéticos; necessita de uma fonte de energia externa; e requer um sofisticado sistema de regeneração, pois o ozono é um gás muito irritante para as vias respiratórias extraídos ([www.freepatentsonline.com](http://www.freepatentsonline.com)).

#### **4.2.7 EXTRACTOR DE GASES**

Este equipamento (patente nº US20030229937) extrai os odores dos contentores, para um outro contentor paralelo. O mecanismo pressupõe a abertura de uma válvula aquando o funcionamento de uma ventoinha. Esta válvula não permite o refluxo do gás.

Este sistema mecânico terá, no entanto, de ser complementado com um sistema de tratamento de gases extraídos ([www.freepatentsonline.com](http://www.freepatentsonline.com)).

Existem ainda no mercado alguns produtos minimizadores de odores, que poderiam ser aplicados:

#### **4.2.8 ECOSORB<sup>®</sup>**

É um produto neutralizador de odores, que actua sobre odores provenientes de matéria orgânica. É um produto não tóxico, biodegradável e não nocivo. Ecosorb<sup>®</sup>, de acordo com a OMI Industries e IDSwater (2008), baseia-se num produto manufacturado à base de óleos naturais sem qualquer risco para a saúde e perigo de contaminação. Este produto diluído com água isenta de cloro absorve os maus odores, formando gotículas que precipitam, facilitando a sua decomposição e evitando assim qualquer dano para o meio ambiente. Para a dispersão deste produto é necessário um processo mecânico, incluindo uma bomba e por isso é necessária uma fonte de energia externa.

#### **4.2.9 DAMINE<sup>™</sup> E CHI-X<sup>®</sup>**

Existem no mercado outros reagentes neutralizadores de odores, tais como Diamine e Chi-X da HLS ECOLO. O primeiro produto contém ácido acético, aldeídos e álcoois, reage quimicamente com aminas, ácidos orgânicos, enxofre e alguns compostos orgânicos. Esta reacção exige contacto com o ar durante cerca de 3 segundos e elimina odores através da formação de sais solúveis, sendo eficiente para concentrações até 30 ppm de NH<sub>3</sub> e 1 ppm H<sub>2</sub>S. O segundo composto contém ácido acético glacial, hidrossolúvel, contendo aldeídos e álcoois, reage com ácidos orgânicos, inorgânicos, enxofre e azoto. Este produto deve estar em contacto com o ar durante cerca de 3 segundos, formando uma névoa, o que permite eliminar odores com concentrações até 1 ppm de H<sub>2</sub>S ([www.hlsecolo.com](http://www.hlsecolo.com)).

#### **4.2.10 EMEX GOTAS**

É um ambientador de aromas variados, que desinfecta e elimina maus odores, deixando um odor agradável durante um tempo prolongado. Trata-se de um produto, que não contém substâncias fortemente alcalinas nem corrosivas pelo que pode ser aplicado em qualquer local. O modo de aplicação é em gotas pelo que requer uma fonte de energia para o seu doseamento ([www.josemarquesmoura.com](http://www.josemarquesmoura.com)).

#### **4.2.11 SPRAY CONTENDO SUBSTÂNCIAS ANFOTÉRICAS**

Este *spray* (patente nº 67030105), é composto por produtos anfotéricos maioritariamente bicarbonato de sódio, bicarbonato de potássio, óxido de zinco incluindo ainda outras substâncias em menor concentração, nomeadamente agentes desidratantes como o sulfato de sódio. Trata-se de um produto capaz de remover odores contendo amónia, ácido sulfídrico. No entanto é necessário um zeólito como adsorvente para complementar o processo ([www.freepatentsonline.com](http://www.freepatentsonline.com)).

#### **4.2.12 COMBINAÇÃO AGENTE OXIDANTE / ENZIMA**

Sistema redutor de odores (patente nº 6025186) que consiste na aplicação de um produto que resulta da combinação de uma enzima, a haloperoxidase e um agente oxidante, o peróxido de hidrogénio. Esta combinação permite reduzir odores oriundos dos RSU, que contêm ácido sulfídrico, amónia e COVs ([www.freepatentsonline.com](http://www.freepatentsonline.com)).

## 5. FORMAS DE OBTENÇÃO DE ENERGIA

Uma forma de ultrapassar as limitações relativas à obtenção de energia, para que seja possível a aplicação de mecanismos para o tratamento de minimização de odores oriundos dos resíduos sólidos, é a utilização de outras formas de energia, que se apresentam de seguida.

Portugal é um dos países da Europa com melhores condições para o aproveitamento de energia solar, dispondo de um número médio anual de horas de Sol, variável entre 2200 e 3000, no continente. Assim, uma das tecnologias renováveis mais promissoras e recentes da geração de energia eléctrica é a utilização das células solares que convertem directamente a energia solar em electricidade. A forma mais comum das células solares o fazerem é através do efeito foto voltaico ([www.ceeeta.pt](http://www.ceeeta.pt)).

### 5.1 Energia solar foto-voltaica

As células mono-cristalinas, que representam a primeira geração. O seu rendimento eléctrico é relativamente elevado (aproximadamente 16%, podendo subir até cerca de 23% em laboratório), mas as técnicas utilizadas na sua produção são complexas e caras. Por outro lado, é necessária uma grande quantidade de energia no seu fabrico, devido à exigência de utilizar materiais em estado muito puro e com uma estrutura de cristal perfeita.



Figura 4: Representação de células mono-cristalinas.

Por outro temos as células poli-cristalinas, que têm um custo de produção inferior por necessitarem de menos energia no seu fabrico, mas apresentam um rendimento eléctrico inferior (entre 11% e 13%, obtendo-se até 18% em laboratório). Esta redução de rendimento é causada pela imperfeição do cristal, devido ao sistema de fabrico.

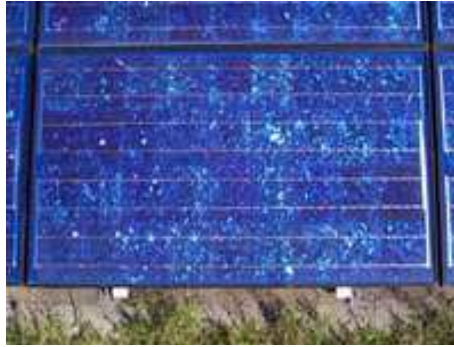


Figura 5: Representação de células poli-cristalinas.

Por fim, temos as células de silício amorfo são as que apresentam o custo mais reduzido, mas em contrapartida o seu rendimento eléctrico é também o mais reduzido (aproximadamente 8% a 10%, ou 13% em laboratório). As células de silício amorfo são películas muito finas, o que permite serem utilizadas como material de construção, tirando ainda o proveito energético.



Figura 6: Representação de células de silício amorfo.

Como vantagens, salientam-se a redução das emissões de gases com efeito de estufa, custo de operação reduzido visto que não necessita de combustível e transporte; alta fiabilidade, visto que não tem peças móveis, é muito útil a sua aplicação em locais isolados; trata-se de um produto não poluente, silencioso e que não perturba o meio ambiente. Em relação a desvantagens destaca-se o seu investimento elevado, uma vez que se trata de uma tecnologia muito sofisticada; o rendimento real de conversão dum módulo é reduzido face ao custo de investimento. Quando é necessário proceder ao armazenamento de energia sob a forma química (baterias) o custo do sistema foto voltaico torna-se ainda mais elevado ([www.ceeeta.pt](http://www.ceeeta.pt)).

## 5.2 Energia solar térmica

Uma outra alternativa é a utilização de painéis solares. Os painéis solares térmicos são dispositivos que convertem energia da luz do Sol em energia calorífica. São sistemas constituídos por tubos de vácuo, que não contendo ar no seu interior, reduz as perdas de calor por condução, funcionando mesmo com temperaturas negativas, sendo suficiente a existência de luz solar. No caso de quebra de algum tubo, o sistema continua o seu normal funcionamento.

Actualmente, os custos associados aos painéis solares tornam esta opção eficiente e rentável. Todavia, ainda que o seu custo inicial seja elevado, o progressivo aumento do custo dos combustíveis fósseis tem contribuído para que sejam utilizados cada vez mais os painéis, provocando uma redução no seu custo de produção. Uma das vantagens mais importantes da energia solar é que a relação custo / benefícios é aceitável, quando comparada com outras fontes. O investimento inicial tem um retorno a curto / médio prazo ([www.ceeeta.pt](http://www.ceeeta.pt)).



Figura 7: Representação de um painel solar.

## 5.3 Energia eólica

Poder-se-á também obter energia através de aquecimentos da atmosfera da terra e dos mares, dando origem a uma zona de baixa e alta pressão que permite o movimento das massas de ar, a Energia Eólica.

As preocupações com o Ambiente são cada vez maiores e, em consequência, muitas tecnologias foram desenvolvidas, como é o caso da energia eólica. Antigamente, utilizávamos esta fonte de energia para bombear água, ou para moer o milho para obtermos a farinha. Hoje em dia, esta fonte de energia ainda serve para bombear água,

mas e principalmente utilizada para gerar electricidade, e sem efeitos nocivos para o ambiente. A realidade é que a subida dos preços das energias convencionais permitiram a eólica passar a ser muito mais competitiva, sendo uma tecnologia que se está a aperfeiçoar cada vez mais.

Existem, basicamente, dois tipos de turbinas eólicas modernas: os sistemas de eixo horizontal são os mais conhecidos. Consistem numa estrutura sólida elevada, tipo torre, com duas ou três pás aerodinâmicas que podem ser orientadas de acordo com a direcção do vento; e os sistemas de eixo vertical são menos comuns, mas apresentam a vantagem de captarem vento de qualquer direcção. A energia dos ventos é uma abundante fonte de energia renovável, limpa e disponível em todos os lugares. A utilização desta fonte energética para a geração de electricidade, em escala comercial, teve início há pouco mais de 30 anos e através de conhecimentos da indústria aeronáutica os equipamentos para geração eólica evoluíram rapidamente em termos de ideias e conceitos preliminares para produtos de alta tecnologia. Actualmente, a indústria de turbinas eólicas tem acumulado crescimentos anuais acima de 30%. Existem, actualmente, mais de 30.000 turbinas eólicas de grande porte em operação no mundo, com capacidade instalada da ordem de 13.500 MW. No âmbito do Comité Internacional de Mudanças Climáticas, está a ser projectada a instalação de 30.000 MW, por volta do ano 2030.



Figura 8: Representação de uma turbina.

Os seus impactos ambientais, eventualmente desfavoráveis, traduzem-se num aumento do ruído nas suas proximidades (perfeitamente dentro dos limites do suportável com a nova geração de aerogeradores, onde é enorme o esforço de minimização do ruído) e no considerável efeito visual e paisagístico proporcionado pelas elevadas dimensões das torres e das pás dos aerogeradores. Contudo, mesmo este eventual senão, pode ser minorado se houver o cuidado de fazer a sua integração com a paisagem envolvente na fase de planeamento e escolha do local mais propício para a instalação do projecto. A maior parte das pessoas que vivem nas imediações dos

parques eólicos acham-nos atraentes, tornando-se muitas vezes atracções turísticas e um símbolo elegante e esteticamente reconfortante de um futuro melhor. Outros factores negativos, como interferências electromagnéticas que podem perturbar os sistemas de telecomunicações, efeito de sombras em movimento e mortalidade de aves em zonas de migração causada pelas pás em movimento, podem ser muito atenuados ou inexistentes se for correcta a planificação da sua localização ([www.ceeeta.pt](http://www.ceeeta.pt)).

## 6. ABORDAGEM EXPERIMENTAL

### 6.1 MATERIAIS

#### 6.1.1 Reagentes

No decurso deste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Solução padrão de tiosulfato de sódio (0,05 mol /L);
- Solução padrão de iodo (0,05 mol/L) ;
- Cozimento de amido;
- Ácido clorídrico;
- Peróxido de Hidrogénio (30%);
- Sulfato de ferro II;
- Permanganato de potássio;
- Zeólito (ZEO CEM, fracção granulométrica: 0-0,3 mm);
- Óxido de zinco.

#### 6.1.2 Outros materiais

- Carvão activado em pó (Filtracarb WP9);
- Lixiviados;
- Material Absorvente (fralda de bebé).

### 6.2 EQUIPAMENTOS

Ao longo deste trabalho, além do material de uso corrente no laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança analítica (KERN EW);
- Cromatografo (Marca Chrompack, modelo Cp 900, equipado com um detector de ionização de chama (FID); coluna - marca, factor Four, fase estacionária TRB-5, comprimento 30 m, Diâmetro interno 0.25mm, espessura de filme, 0.25um; condições de operação, temperatura do injector 275°C, temperatura do detector 325°C, temperatura da coluna isotérmica 40°C; gás de arraste N<sub>2</sub> (40ml/min.) gases do detector (Ar 400 mL/min, Hidrogénio 13 ml/min);

- Incubadora Termostatizada (Selecta, Hotcold);
- Pipetas automáticas p-200, p-1000 e p-5000;
- Placa de agitação magnética multiposições (VELP Multistirrer 15);
- Seringa SPME (Supelco TM);
- Ampola.

## **6.3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL**

### **6.3.1 ENQUADRAMENTO**

Nos primeiros ensaios realizados no âmbito deste trabalho, foi utilizado um contentor de lixo real, o qual foi deixado fechado durante 1 semana, pretendendo-se desta forma representar a situação base, sobre a qual iriam ser realizados diferentes ensaios. Este ensaio, não foi no entanto bem sucedido, pois a recolha de amostra exigia a abertura da tampa e diluía as emissões gasosas. Mesmo tendo aperfeiçoado o sistema de recolha, não se conseguiu obter uma amostra cuja injeção no cromatógrafo originasse resposta.

A aquisição de uma substância comercial, o benzilmercaptano, que liberta odores desagradáveis, e está por vezes presente nas emissões gasosas provenientes de contentores não resolveu o problema da quantificação e considerou-se pouco seguro o seu manuseamento, devido aos incómodos físicos que causava a quem o manuseasse. Sabendo que os lixiviados dos RSU são os principais responsáveis pelos desagradáveis odores emitidos pelos contentores, simulou-se um lixiviado, proveniente de lixo doméstico em decomposição. Já que era possível a sua quantificação através da cromatografia em fase gasosa, esta passou a ser a situação base para os testes às várias alternativas de redução de emissão de odores apresentadas neste trabalho.

### **6.3.2 OPTIMIZAÇÃO DO MÉTODO**

Realizaram-se ensaios preliminares com o objectivo de otimizar as condições de trabalho dos ensaios seguintes.

O lixiviado utilizado nos ensaios era proveniente de contentor de resíduos sólidos urbanos, após um tempo de residência médio de 5 dias, exposto a condições ambientais não controladas (abrangendo diferentes condições climatéricas, em termos de humidade, temperatura, etc.)

Cada ensaio, em frasco selado (com septo de silicone/teflon e selo metálico), utilizou 3,0 mL de lixiviado (o volume máximo corresponderia a 12,5 mL). No caso dos ensaios em ampola, usou-se um volume de 9,0 mL.

Os ensaios em frascos foram mantidos em agitação a velocidade constante durante o período de 1 semana.

No fim desse período foram recolhidas amostras, usando uma seringa para gases, que foram injectadas no cromatógrafo para gases, utilizando diferentes condições de operação:

- testou-se a injeção de uma amostra, utilizando a técnica de SPME na fase gasosa, usando 5 minutos de tempo de extracção a temperatura controlada (20 °C);
- repetiu-se o mesmo procedimento para outra amostra após 15 minutos de tempo de contacto;
- efectuou-se ainda a injeção de uma amostra da fase gasosa da ampola.

### 6.3.3 PLANEAMENTO FACTORIAL

Neste trabalho, pretendeu-se avaliar os factores com mais influência sobre o sistema e estudar possíveis interacções entre eles, minimizando o número de ensaios a realizar.

Desta forma, foi seleccionada a metodologia a seguir citada.

A metodologia de resposta de superfície consiste num grupo de técnicas empíricas desenvolvidas para avaliar a relação existente entre diferentes parâmetros. O planeamento central composto (CCD) é uma metodologia de resposta de superfície, frequentemente utilizada para optimização dos processos. Foram utilizados 2 variáveis a níveis (-1, +1). Para este efeito foi utilizada a aplicação informática JMP “The Statistic Software (versão 5)”.

A qualidade do ajuste do modelo foi verificada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a significância estatística foi verificada através do teste-F. O nível de significância utilizado foi  $p\text{-value} > F$  inferior a 0,05 (Montgomery, 1997).

### 6.3.4 TESTES DE OLFACTOMETRIA

Realizaram-se testes olfactométricos dinâmicos, para avaliação da intensidade do odor em cada uma das experiências realizadas, contando com a participação de 5 pessoas. Nestes testes, os frascos eram abertos no local, imediatamente antes de cada elemento cheirar. Cada pessoa dava o seu parecer, conforme a sensibilidade a cada um dos odores, quantificando numa escala de 1 a 4, sendo 1 *odor não detectável* e o 4 *odor extremamente desagradável*.

Após cada ensaio, foi feito um tratamento estatístico dos resultados obtidos.

### 6.3.5. TITULAÇÃO IODOMÉTRICA

No ensaio, com amostras contendo elevado teor de sulfuretos, recorreu-se à sua quantificação por iodometria, seguindo o método 4500 –  $S^{2-}$  E. *Iodometric Method* (A amostra contendo sulfuretos foi adicionada a uma solução de iodo acidificada em quantidades apropriadas de modo a que o iodo permaneça em excesso. Este excesso é depois titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. Em solução neutra ou levemente ácida, o tiosulfato é quantitativamente oxidado pelo iodo (APHA, 2005).

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 OPTIMIZAÇÃO DO MÉTODO

Tendo-se seleccionado a cromatografia gasosa para quantificar os compostos orgânicos voláteis (COVs), procedeu-se à optimização de alguns parâmetros de operação, nomeadamente a escolha da temperatura da coluna do cromatógrafo e o tempo de agitação dos frascos em contacto com a fibra de SPME, de acordo com o exposto na secção 6.3.2.

Com base resultados experimentais obtidos (Anexo I): considerou-se que 40°C seria a temperatura adequada para a coluna e que o sinal obtido é inferior quando se injecta a fase gasosa da ampola, devido à maior proporção fase gasosa/fase líquida. A utilização da ampola foi abandonada, visto que também não é facilmente exequível aplicar a técnica de SPME com este material.

Na figura 9 comparam-se as restantes condições testadas, nomeadamente injeção directa e tempos diferentes de extracção com a fibra de SPME antes da análise.

Para a quantificação dos compostos, considerou-se a área total de todos os picos que estão referidos no cromatograma (Anexo I), uma vez que não se sabe quais os compostos responsáveis por cada pico, apesar de se ter tentado a sua identificação por espectrofotometria de massa. No entanto, não foi possível a sua identificação devido à grande variedade de compostos no lixiviado e ao facto de se dispor de uma base de dados genérica e não de uma de COVs. Admitiu-se ainda a hipótese de a seringa poder estar contaminada.

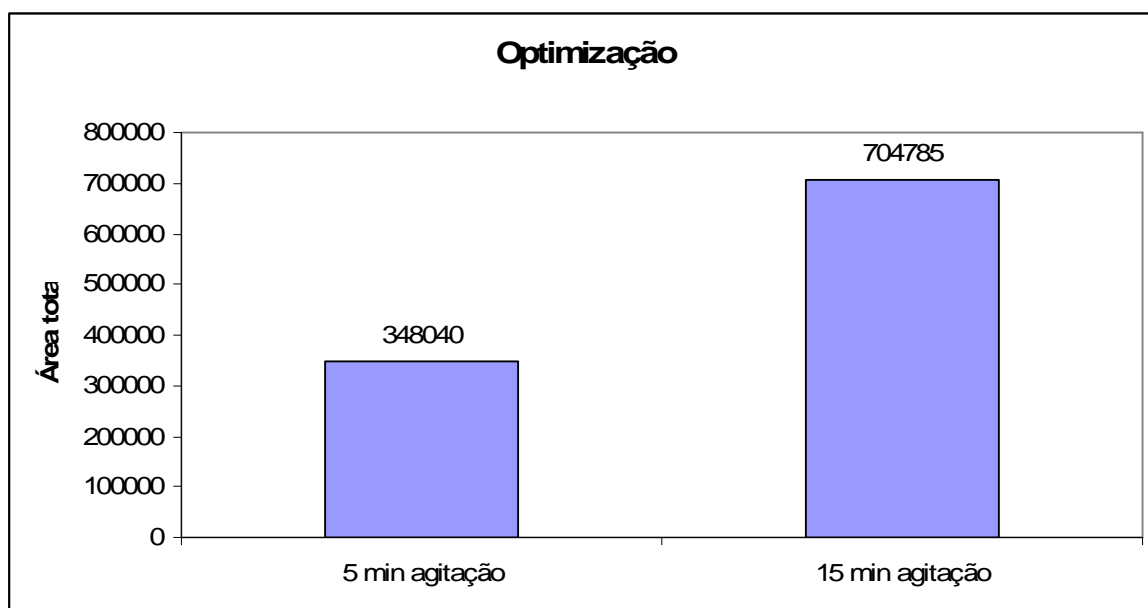


Figura 9: Gráfico referente ao ensaio de optimização das condições de trabalho, com a coluna a 40 °C.

Após análise dos resultados apresentados na figura 9, concluiu-se o seguinte: o tempo de agitação imediatamente antes da injeção no cromatografo deverá ser de 15 minutos, de modo a atingir-se um equilíbrio entre a fibra de SPME e os compostos alvo. Assim foi adoptado este tempo de contacto em todos os ensaios subsequentes.

## 7.2 ENSAIO 1

Os frascos com mesmo lixiviado utilizado no ensaio de optimização, permaneceram 1 semana e 4 dias no agitador automático. Em cada frasco, foi colocado um volume de 3,0 mL de lixiviado e adicionou-se massa de Carvão Activado em Pó (PAC) de acordo com a tabela 4.

Tabela 4: Massas de PAC adicionadas a cada frasco (ensaio 1).

| Frasco nº | Massa PAC (g) | Volume lixiviado (mL) |
|-----------|---------------|-----------------------|
| 1         | 0,08          | 3,0                   |
| 2         | 0,32          | 3,0                   |
| BRANCO    | ----          | 3,0                   |

Este trata-se de um ensaio prévio de verificação da minimização de compostos orgânicos voláteis em função da massa de carvão activado adicionada.

Fizeram-se leituras destes ensaios por cromatografia gasosa (Anexo II), seguindo o procedimento analítico descrito no ponto 7.1.

Os resultados obtidos apresentam-se na figura 10.

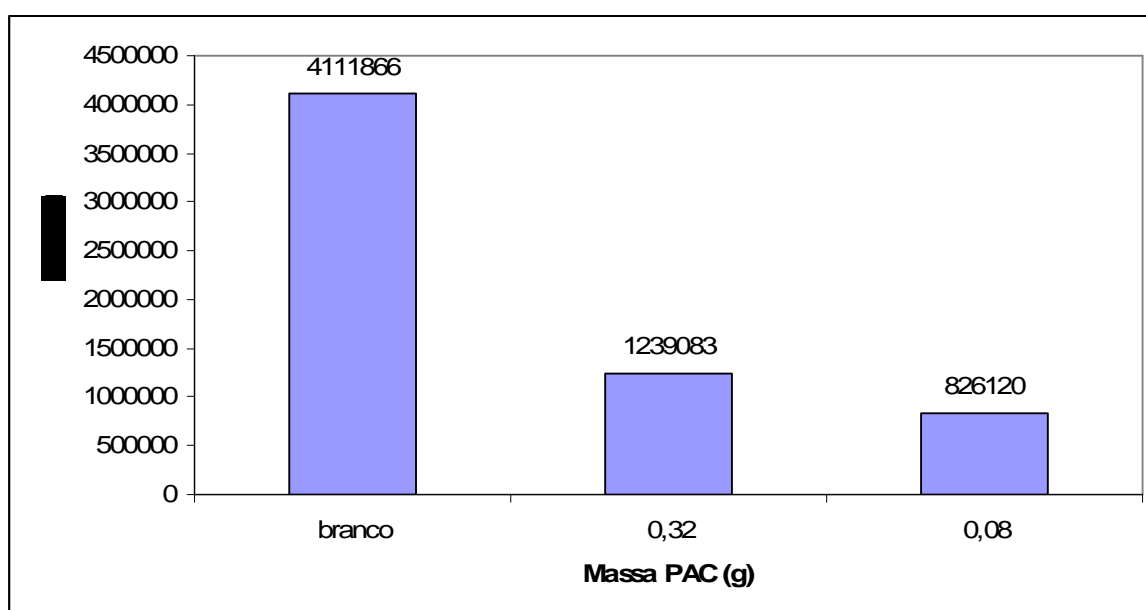


Figura 10: Área total do cromatograma do ensaio 1, para as diferentes massas de PAC adicionadas .

Na figura 10 pode-se comparar a resposta cromatográfica obtida nos ensaios em foi adicionado carvão activado com o respectivo branco (sem adição de PAC).

Ao analisar a figura 10, verifica-se que embora tenha havido uma diminuição na área total do cromatograma, a área menor é a correspondente ao frasco no qual foi adicionado menos carvão activado.

Na figura 11 está representada a percentagem de remoção dos compostos orgânicos voláteis para as diferentes massas de carvão activado adicionado.

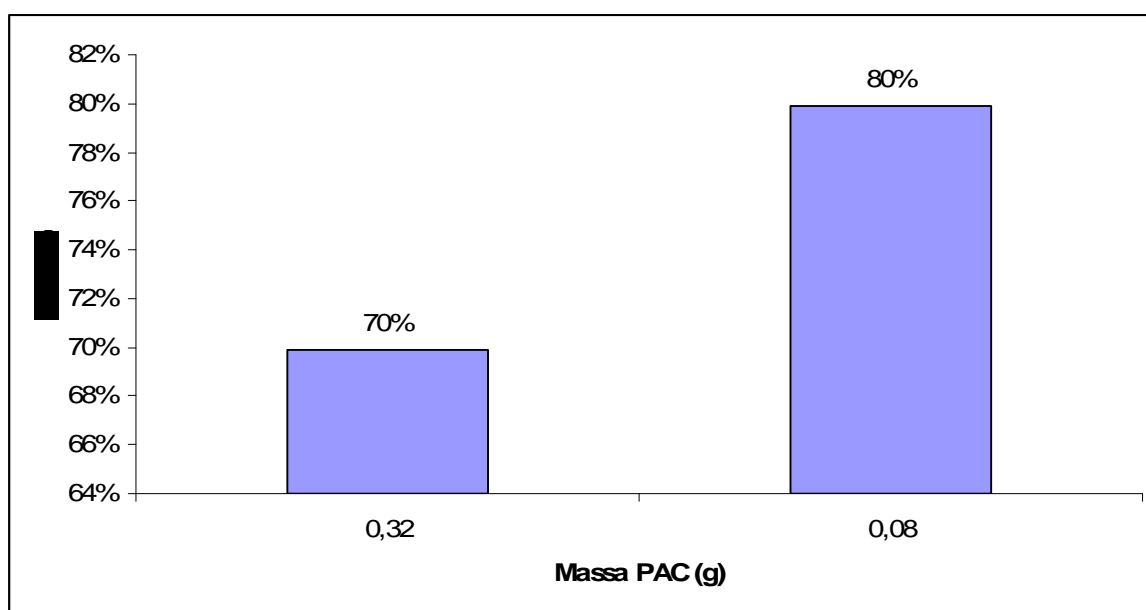


Figura 11: Percentagem de remoção de COVs em função da massa de PAC utilizada em cada ensaio.

Analisando a figura 11, verifica-se uma maior percentagem de remoção – 80 % - para o frasco no qual foi adicionado menor massa de carvão activado (0,08 g). No frasco que foi adicionado maior massa de PAC (0,32 g) a percentagem de remoção foi de 70%.

Para eliminar o efeito provocado pela adição de PAC, foi realizado um segundo ensaio, que se descreve a seguir.

Os resultados dos cromatogramas podem ser consultados no Anexo II.

### 7.3 ENSAIO 2

Os frascos contendo lixiviado mantiveram-se 2 semanas em agitação. Em cada frasco, foi colocado um volume de 3,0 mL de lixiviado e adicionou-se massa de PAC de acordo com a tabela 5.

Tabela 5: Massas de PAC adicionadas a cada frasco.

| Frasco nº | Massa PAC (g) | Volume lixiviado (mL) |
|-----------|---------------|-----------------------|
| 1         | 0,08          | 3,0                   |
| 2         | 0,16          | 3,0                   |
| 3         | 0,32          | 3,0                   |
| BRANCO    | ----          | 3,0                   |

Neste ensaio, pretendeu-se verificar qual o efeito na minimização de compostos orgânicos voláteis em função da massa de carvão activado adicionada.

Fizeram-se leituras destes ensaios por cromatografia gasosa, as quais se apresentam na figura 12, onde se pode comparar a área total do cromatograma obtido para cada amostra analisada.

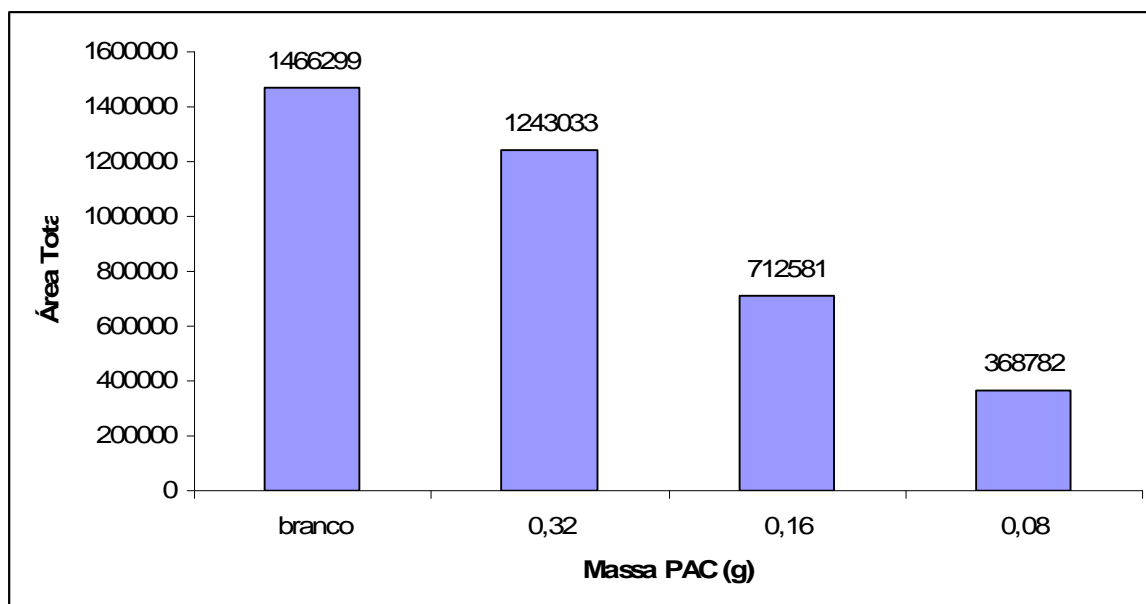


Figura 12: Área total de cromatograma de cada ensaio, para as diferentes massas de PAC adicionadas.

Ao analisar a figura 12 , verifica-se que quanto menor é a massa de carvão activado, menor é a área total do cromatograma.

Os resultados dos cromatogramas podem ser consultados no Anexo III.

Na figura 13 são apresentadas as percentagens de remoção de COVs para cada um dos ensaios efectuados, em função das massas de PAC adicionadas.

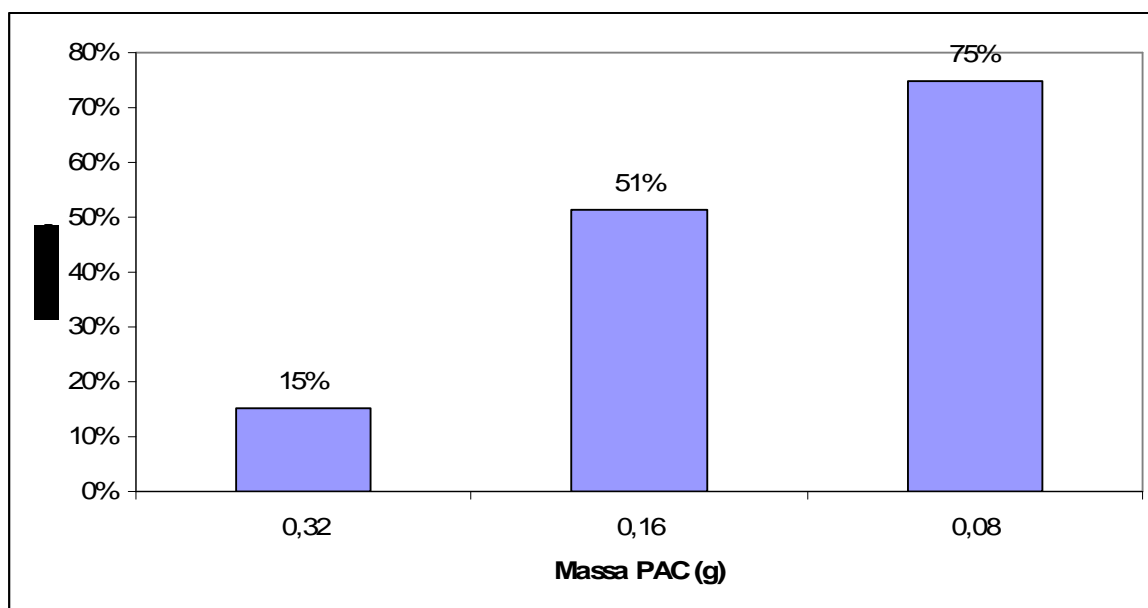


Figura 13: Percentagem de remoção de COVs em função da massa de PAC utilizada em cada ensaio.

De acordo com a figura 13, verifica-se que para a menor massa de PAC adicionada, a remoção de compostos orgânicos voláteis é de 75 % comparativamente com os 15 % removidos para a maior massa de PAC adicionada. Desta forma, considerou-se que uma proporção de 0,10 g de PAC para 3,0 mL de lixiviado seria a proporção máxima a ser testada nos ensaios seguintes.

### 7.4 ENSAIO 3 - ENSAIO COM ADSORVENTE E ABSORVENTE

O lixiviado utilizado neste ensaio era resultante de um aterro. Este lixiviado apresentava um odor extremamente forte e uma tonalidade escura (praticamente negro).

O volume de lixiviado utilizado em cada frasco foi de 3,0 mL. Neste ensaio, além de se ter adicionado o adsorvente – carvão activado em pó (PAC), adicionou-se também um material absorvente (Abs) – material absorvente das fraldas de bebés.

Escolheu-se o carvão activado visto que este tem poder adsorvente elevado. A fralda foi testada, uma vez que se pretendia avaliar se a absorção de humidade poderia minimizar a emissão de COVs. Sendo que os que fossem emitidos iriam ser adsorvidos pelo PAC.

As massas adicionadas de adsorvente (PAC) e de absorvente (Abs) encontram-se descritas na tabela 6. Estes ensaios foram feitos em duplicado, sendo que o ensaio 11 é o duplicado do ensaio 1 assim sucessivamente.

Tabela 6: Condições do ensaio 3, com PAC e Abs.

| Frascos | Simbologia | x <sub>1</sub> –<br>m <sub>PAC</sub> (g) | x <sub>2</sub> –<br>m <sub>Abs</sub> (g) |
|---------|------------|--|--|
| 1       | --         | 0  | 0  |
| 2       | --+        | 0  | 0,05                                     |
| 3       | +--        | 0,10                                     | 0  |
| 4       | ++         | 0,10                                     | 0,05                                     |
| 5       | a0         | 0  | 0,025                                    |
| 6       | A0         | 0,10                                     | 0,025                                    |
| 7       | 0a         | 0,05                                     | 0  |
| 8       | 0A         | 0,05                                     | 0,05                                     |
| 9       | 00         | 0,05                                     | 0,025                                    |
| 10      | 00         | 0,05                                     | 0,025                                    |
| 11      | --         | 0  | 0  |
| 12      | --+        | 0  | 0,05                                     |
| 13      | +--        | 0,10                                     | 0  |
| 14      | ++         | 0,10                                     | 0,05                                     |
| 15      | a0         | 0  | 0,025                                    |
| 16      | A0         | 0,10                                     | 0,025                                    |
| 17      | 0a         | 0,05                                     | 0  |
| 18      | 0A         | 0,05                                     | 0,05                                     |
| 19      | 00         | 0,05                                     | 0,025                                    |
| 20      | 00         | 0,05                                     | 0,025                                    |

A quantificação por cromatografia gasosa, não foi possível, visto que nem no ensaio branco se obtinha sinal eléctrico. Assim sendo tentou-se quantificar os sulfuretos por titulação iodométrica, cujos resultados se apresentam na tabela 11. Realizou-se também o teste olfactométrico, cujos resultados se apresentam na figura 14.

Uma equipa de 5 pessoas (4 mulheres e 1 homem) e tendo em conta uma escala de 1 a 4, sendo 1 , odor não detectável e 4 odor extremamente desagradável, avaliou qual a intensidade de odor para cada frasco.

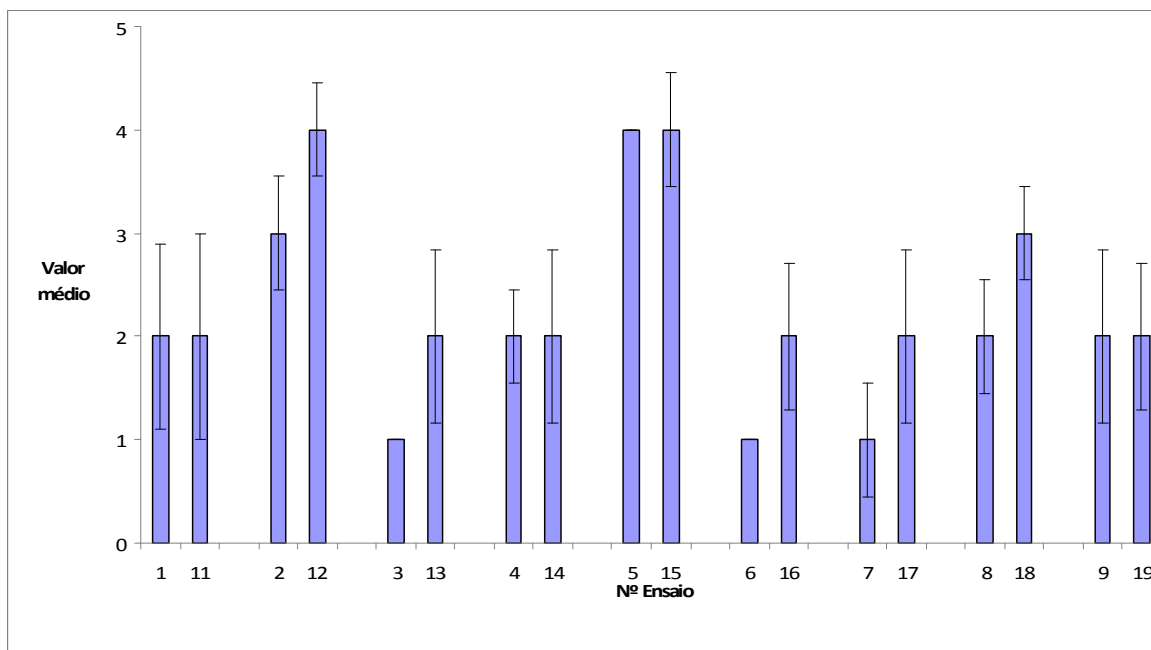


Figura 14: Valor médio obtido no teste olfactométrico, e respectivas barras de desvio-padrão associado (ensaio 3).

Pela análise da figura 14, verifica-se que este ensaio trata-se de um ensaio pouco odorífico, dado que para o ensaio branco (1 e 11) foi dado 2 (com algum odor). Os ensaios 3, 6 e 7 foram os ensaios em que a escala dada foi 1 (nada odorífico). Estes ensaios são aqueles em que foi adicionado massa de carvão activado, contendo nos dois primeiros o valor máximo de massa de PAC (0,10 g) e no ultimo a menor quantidade de massa (0,05 g). Os ensaios 4, 8, 9, 13, 14, 16, 17 e 19 foram os ensaios em que foi atribuída classificação igual ao branco. Os restantes ensaios foram considerados mais odoríficos que os brancos.

Os resultados do ensaio de olfactometria podem ser consultados no Anexo IV.

Nas tabelas seguintes são apresentados os resultados do ajuste relativos ao planeamento factorial para este ensaio.

Tabela 7: Tabela de análise da variância (ensaio 3).

|         | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F  |
|---------|-----------------|------------------|----------|
| Modelo  | 11,464286       | 2,29286          | 7,4900   |
| Erro    | 4,285714        | 0,30612          | Prob > F |
| C.Total | 15,750000       | -----            | 0,0013   |

O teste de Fisher, teste F, com baixa probabilidade ( $<0,05$ ) como é o caso (0,0013) demonstra uma elevada significância para o modelo de regressão. A qualidade do ajuste, avaliado através do coeficiente ( $r^2 = 0,278$ ) indica que 27 % das variações não são explicadas pelo modelo.

Tabela 8: Tabela referente à falta de ajuste (ensaio 3).

|                 | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F |
|-----------------|-----------------|------------------|---------|
| Falta de ajuste | 1,7857143       | 0,595238         | 2,6190  |
| Erro puro       | 2,5000000       | 0,227273         | Prob>F  |
| Erro total      | 4,2857143       | -----            | 0,1033  |

Avaliando a falta de ajuste ( $p\text{-value} = 0,1033$ ), verifica-se que esta não é significativa ( $p > 0,05$ ), o que mostra que o modelo é adequado.

Tabela 9: Tabela referente ao efeito das variáveis (ensaio 3).

|             | Somatório $r^2$ | Razão F | Prob > F |
|-------------|-----------------|---------|----------|
| $x_1$ & RS  | 6,7500000       | 22,500  | 0,0003   |
| $x_2$ & RS  | 3,0000000       | 9,8000  | 0,0074   |
| $x_1 * x_2$ | 0,5000000       | 1,6333  | 0,2220   |
| $x_1 * x_1$ | 1,0059524       | 3,2861  | 0,0914   |
| $x_2 * x_2$ | 0,3809524       | 1,2444  | 0,2834   |

Através da tabela 9, foram calculados os coeficientes e as probabilidades. Considerando um nível de significância de 5 % ( $p\text{-value} = 0,05$ ), verifica-se que os parâmetros de massa de carvão activado em pó ( $x_1$ ) e a massa de adsorvente ( $x_2$ ) são significativos, em termos do efeito que provocam. Nenhuma das interações de 2ª ordem apresenta significância no sistema.

Avaliando a figura 8, verifica-se que a variável com mais efeito é o carvão activado em pó, como se vê pelo nível de significância (tabela 9).

O teor de sulfuretos nas amostras foi avaliada por titulação com tiosulfato de sódio, tendo-se obtido os seguintes resultados (tabela 10):

Tabela 10: Resultados da titulação iodométrica (ensaio 3).

| <b>Frascos</b> | <b>V<sub>titulante</sub> (mL)</b>          |
|----------------|--|
| 1              | <i>Ultrapassou o ponto de viragem</i>      |
| 11             | 10.3                                       |
| 2              | 11.9                                       |
| 12             | 9.9  |
| 3              | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 13             | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 4              | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 14             | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 5              | 10.7                                       |
| 15             | 8.8  |
| 6              | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 16             | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 7              | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 17             | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 8              | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 18             | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 9              | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |
| 19             | <i>Não se detectava o ponto de viragem</i> |

O ponto de equivalência da titulação é detectado pelo apatrecimento de uma coloração amarelo palha. A detecção visual do ponto final da titulação foi impossível devido à presença de carvão activado em pó, visto que este conferia uma tonalidade consideravelmente escura.

Assim sendo, apenas se puderam quantificar os sulfuretos nas soluções branco, solução 2 e 12 e 5 e 15, que apenas continham o material absorvente – a fralda – nas respectivas quantidades.

### 7.5 ENSAIO 4 – ENSAIO COM ADSORVENTE (PAC) E OXIDANTE (KMnO<sub>4</sub>)

Neste ensaio, pretendeu-se estudar o efeito conjunto da adição de um adsorvente – carvão activado em pó (PAC) e de um agente oxidante, o permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) na minimização de odores. Tendo-se recorrido novamente ao planeamento factorial anteriormente descrito.

O lixiviado utilizado neste ensaio é resultante da mistura de um lixiviado de um contentor contendo resíduos sólidos urbanos (12 mL) com um volume de um lixiviado proveniente de uma ETAR (50 mL).

A massa de adsorvente (PAC) e o volume de KMnO<sub>4</sub> adicionados encontram-se descritos na tabela 11. Estes ensaios foram feitos em duplicado, à semelhança do ensaio anterior.

Tabela 11: Condições do ensaio 4, com PAC e KMnO<sub>4</sub>.

| Frascos | Simbologia | x <sub>1</sub> –<br>m <sub>PAC</sub> (g) | x <sub>2</sub> –<br>V <sub>KMnO4</sub> (μL) |
|---------|------------|--|---|
| 1       | --         | 0  | 0   |
| 2       | -+         | 0  | 50  |
| 3       | +--        | 0,10                                     | 0   |
| 4       | ++         | 0,10                                     | 50  |
| 5       | a0         | 0  | 25  |
| 6       | A0         | 0,10                                     | 25  |
| 7       | 0a         | 0,05                                     | 0   |
| 8       | 0A         | 0,05                                     | 50  |
| 9       | 00         | 0,05                                     | 25  |
| 10      | 00         | 0,05                                     | 25  |
| 11      | --         | 0  | 0   |
| 12      | -+         | 0  | 50  |
| 13      | +--        | 0,10                                     | 0   |
| 14      | ++         | 0,10                                     | 50  |
| 15      | a0         | 0  | 25  |
| 16      | A0         | 0,10                                     | 25  |
| 17      | 0a         | 0,05                                     | 0   |
| 18      | 0A         | 0,05                                     | 50  |
| 19      | 00         | 0,05                                     | 25  |
| 20      | 00         | 0,05                                     | 25  |

Ao fim de uma semana, efectuaram-se as leituras de todos os ensaios por cromatografia gasosa e fez-se a correspondente avaliação olfatométrica.

Na figura 15, comparam-se todos os ensaios e duplicados com os ensaios 1 e 11 (respectivos brancos). Nem sempre se verifica reprodutibilidade de resultados entre os duplicados, o que se atribui à possível heterogeneidade do lixiviado ou possível contaminação dos frascos.

Os resultados do cromatograma pode ser consultados no Anexo V.

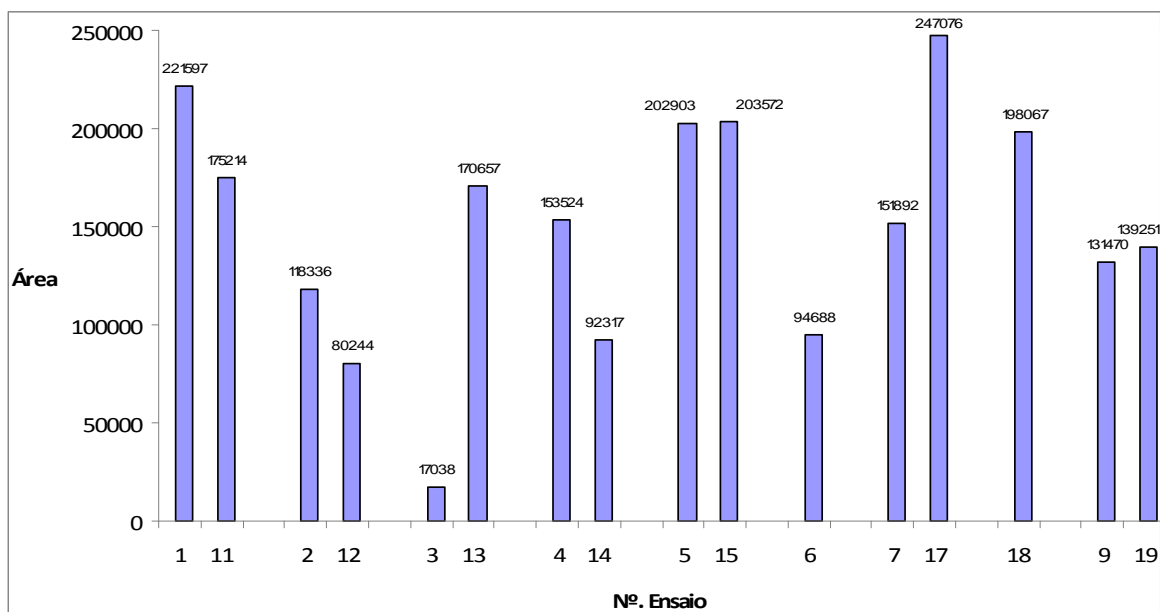


Figura 15: Área total de cromatograma para os diferentes ensaios.

O ensaio cuja área é menor, comparativamente com o branco é o ensaio 3, o ensaio em que se tinha adicionado a maior quantidade de PAC (0,10 g) e não se tinha adicionado permanganato de potássio.

Não foram analisados os ensaio 8 e 16 devido a problemas técnicos.

Na figura 16 são apresentadas as percentagens de remoção de COVs para cada um dos ensaios efectuados.

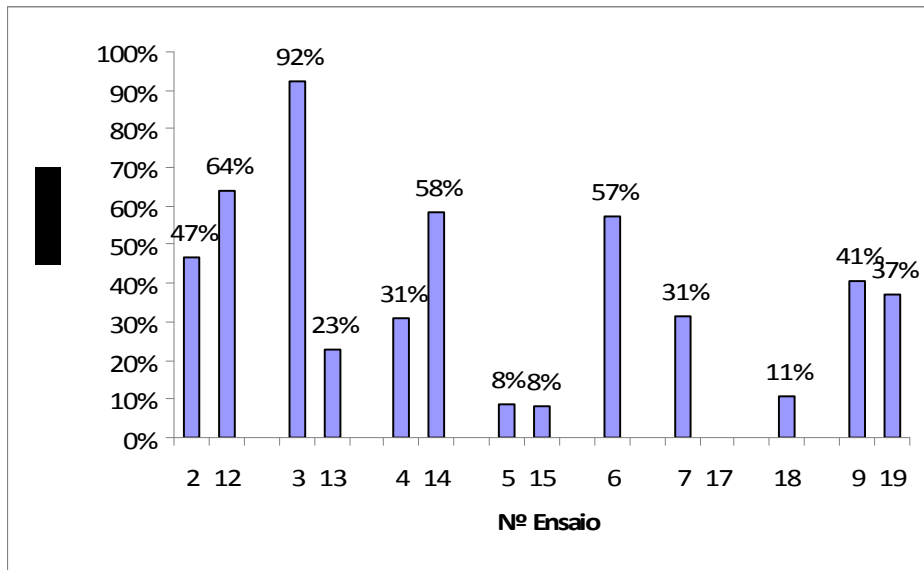


Figura 16: Percentagem de remoção de COVs para cada ensaio em duplicado.

Pela análise da figura 16, verifica-se que o ensaio cuja remoção odorífica foi máxima foi o ensaio 3, seguido do ensaio 12 e dos ensaios 14 e 6.

Como já fora dito o ensaio 3 é o que ensaio em que se adicionou a quantidade máxima de PAC (0,10 g), pelo que este poderá ser o responsável pela diminuição dos compostos orgânicos voláteis presentes na amostra quando comparados com o ensaio branco.

A análise olfatométrica dos ensaios apresenta-se na figura 17.

Os resultados do teste olfatométrico podem ser consultados no Anexo V.

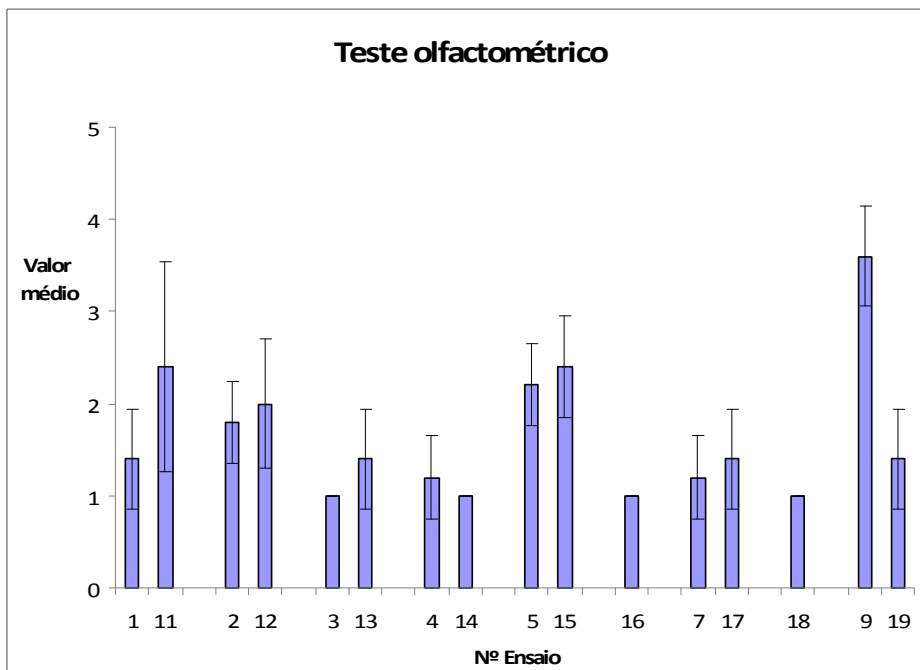


Figura 17: Valor médio obtido no teste olfatométrico, e respectivas barras de desvio padrão associado (ensaio 4).

Analisando a figura 17, verifica-se que as amostras consideradas “nada odoríficos” foram os seguintes: 3, 14, 16 e 18. Em todos estes ensaios foi adicionada massa de PAC, sendo que nos 3 primeiros foi adicionada a quantidade máxima de massa de PAC. Apenas no ensaio 3 não foi adicionado permanganato de potássio.

Nas tabelas seguintes são apresentados os resultados do planeamento factorial para este ensaio.

As tabelas 12 e 13 referem-se aos ensaios analisados por olfactometria e as tabelas 14 e 15 aos ensaios de cromatografia.

Tabela 12: Tabela de análise da variância (ensaio 4).

|         | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F |
|---------|-----------------|------------------|---------|
| Modelo  | 4,2382381       | 0,847648         | 2,6669  |
| Erro    | 4,4497619       | 0,317840         | Prob>F  |
| C.Total | 8,6880000       | -----            | 0,0677  |

Analisando a tabela 12, verifica-se que este modelo não é adequado dado que o teste F, apresenta elevada probabilidade (0,0677).

Tabela 13: Tabela referente ao efeito das variáveis (ensaio 4).

|             | Somatório $r^2$ | Razão F | Prob > F |
|-------------|-----------------|---------|----------|
| $x_1$ & RS  | 2,6133333       | 8,2222  | 0,0124   |
| $x_2$ & RS  | 0,0833333       | 0,2622  | 0,6166   |
| $x_1 * x_2$ | 0,0050000       | 0,0157  | 0,9020   |
| $x_1 * x_1$ | 0,0402381       | 0,1266  | 0,7273   |
| $x_2 * x_2$ | 1,3752381       | 4,3268  | 0,0564   |

Contudo, a análise dos efeitos das variáveis, sugere que apenas a variável massa de carvão activado em pó ( $x_1$ ) tem um efeito significativo na resposta.

Tabela 14: Tabela de análise da variância (ensaio 4).

|         | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F |
|---------|-----------------|------------------|---------|
| Modelo  | 2,96239e10      | 5,92477e9        | 2,6846  |
| Erro    | 3,08968e10      | 2,20692e9        | Prob>F  |
| C.Total | 6,05207e10      | -----            | 0,0665  |

Analisando a tabela 15, verifica-se que este modelo não é adequado dado que o teste F, apresenta elevada probabilidade (0,0665).

Tabela 15: Tabela referente ao efeito das variáveis (ensaio 4).

|             | Somatório $r^2$ | Razão F | Prob > F |
|-------------|-----------------|---------|----------|
| $x_1$ & RS  | 1,19475e10      | 5,4137  | 0,0355   |
| $x_2$ & RS  | 2207866537      | 1,0004  | 0,3342   |
| $x_1 * x_2$ | 8216145766      | 3,7229  | 0,0742   |
| $x_1 * x_1$ | 6576257202      | 2,9798  | 0,1063   |
| $x_2 * x_2$ | 1533066875      | 0,6947  | 0,4186   |

De acordo com o tratamento estatístico efectuado aos resultados obtidos, quer através da cromatografia quer através da avaliação olfactométria, verifica-se que o modelo ajustado não é adequado.

Contudo, a análise dos efeitos das variáveis, sugere que apenas a variável massa de carvão activado em pó ( $x_1$ ) tem um efeito significativo na resposta.

## 7.6 ENSAIO 5 – ENSAIO COM ADSORVENTE (ZEÓLITO) E ABSORVENTE (ÓXIDO DE ZINCO)

O lixiviado utilizado neste ensaio é resultante da mistura de um lixiviado de um contentor contendo resíduos sólidos urbanos (20 mL) com um lixiviado de um aterro (40 mL).

Neste ensaio, além de se ter adicionado o adsorvente – zeólito, como complemento da reacção, adicionou-se óxido de zinco (ZnO), como absorvente, dado o seu poder anfotérico.

As massas de adsorvente e de absorvente adicionadas encontram-se descritas na tabela 16. Estes ensaios foram feitos em duplicado.

Tabela 16: Condições do ensaio 5, com zeólito e ZnO.

| <b>Frascos</b> | <b>Simbologia</b> | <b>x<sub>1</sub> –<br/>m<sub>zeólito</sub> (g)</b> | <b>x<sub>2</sub> –<br/>m<sub>ZnO</sub> (g)</b> |
|----------------|-------------------|--|--|
| 1              | --                | 0  | 0  |
| 2              | +-                | 0  | 0,05   |
| 3              | +--               | 0,10   | 0  |
| 4              | ++                | 0,10   | 0,05   |
| 5              | a0                | 0  | 0,025  |
| 6              | A0                | 0,10   | 0,025  |
| 7              | 0a                | 0,05   | 0  |
| 8              | 0A                | 0,05   | 0,05   |
| 9              | 00                | 0,05   | 0,025  |
| 10             | 00                | 0,05   | 0,025  |
| 11             | --                | 0  | 0  |
| 12             | +-                | 0  | 0,05   |
| 13             | +--               | 0,10   | 0  |
| 14             | ++                | 0,10   | 0,05   |
| 15             | a0                | 0  | 0,025  |
| 16             | A0                | 0,10   | 0,025  |
| 17             | 0a                | 0,05   | 0  |
| 18             | 0A                | 0,05   | 0,05   |
| 19             | 00                | 0,05   | 0,025  |
| 20             | 00                | 0,05   | 0,025  |

Efectuaram-se leituras de todos os ensaios por cromatografia gasosa e foi também efectuado teste olfactométrico.

Na figura 18, comparam-se as áreas dos cromatogramas de cada ensaio com a do branco. Foram analisados os duplicados do branco e os que continham as respectivas quantidades máximas de zeólito e de óxido de zinco, para se poder comparar o seu comportamento.

Os resultados do cromatograma podem ser consultados no Anexo VI.

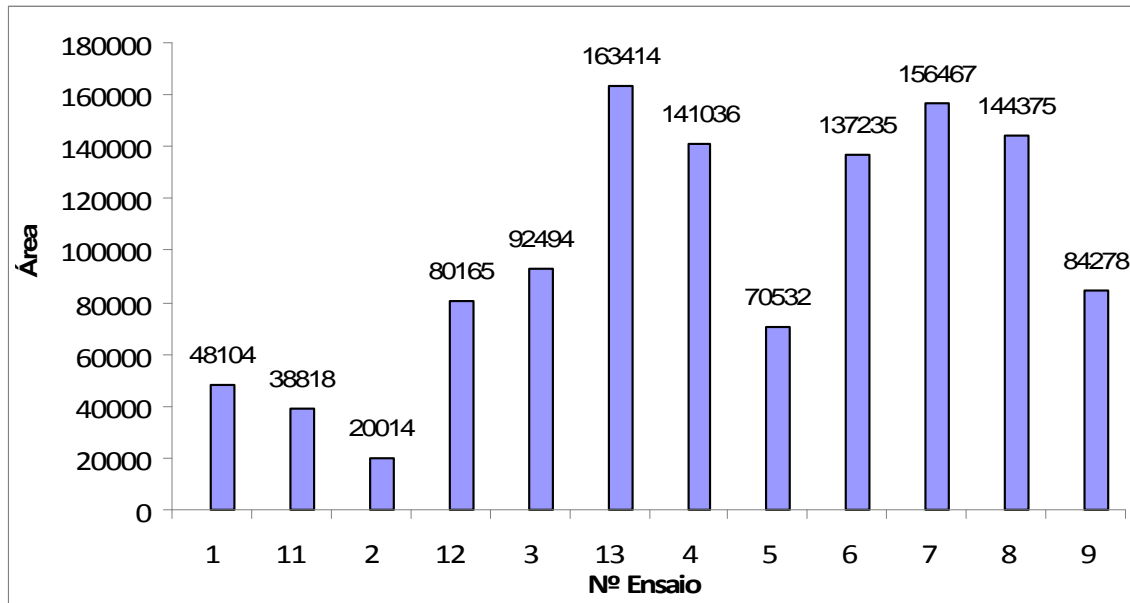


Figura 18: Área total de cromatograma para os diferentes ensaios.

Neste ensaio, devido às condições do ensaio, nomeadamente turbidez apresentada, apenas se injectaram os ensaios de 1 a 9 e aos duplicados, máximo e mínimo de cada um do material adicionado (12 e 13)

Ao analisar a figura 18, comparam-se todos os ensaios com os ensaios 1 (branco) e comparam-se também os duplicados analisados com o respectivo branco (ensaio 11).

Apenas o ensaio 2 teve uma diminuição da área, comparativamente com o branco.

No ensaio 2 apenas estava presente a quantidade máxima de massa de óxido de zinco (0,05 g).

Os restantes ensaios tiveram um aumento da área cromatográfica. O ensaio com maior área foi o ensaio 13. Neste ensaio apenas foi adicionada a quantidade máxima de massa de zeólito (0,10 g).

Na figura 19 são apresentadas as percentagens de remoção de COVs para cada um dos ensaios efectuados.

Os resultados do teste olfactométrico podem ser consultados no anexo VI.

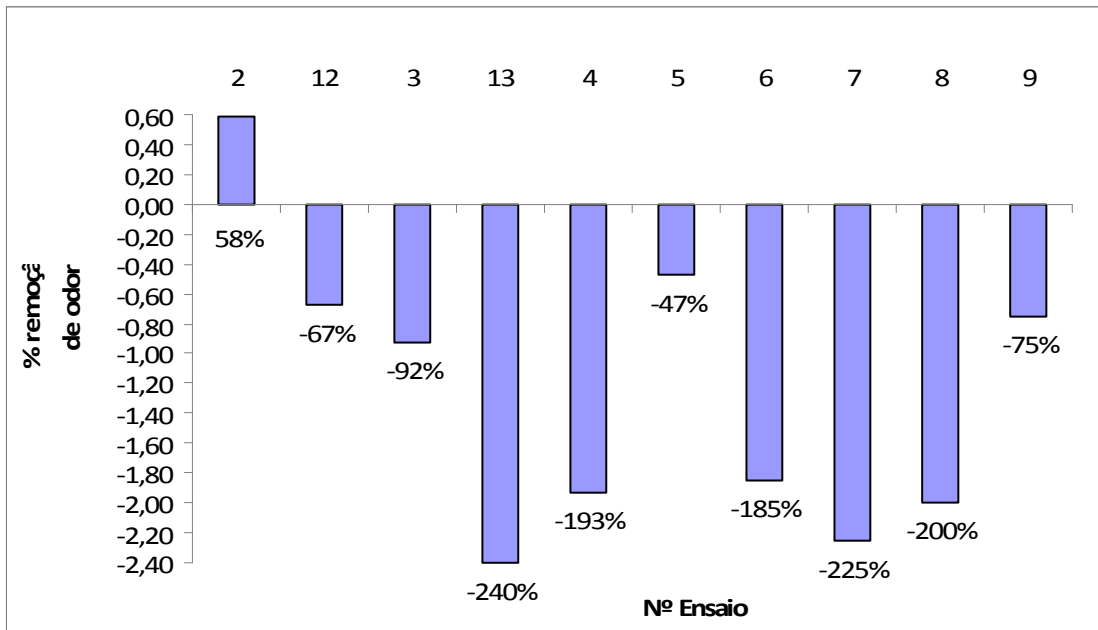


Figura 19: Percentagem de remoção de COVs para cada ensaio.

Tal como já foi referido na figura de anterior, apenas o ensaio 2 é que teve uma percentagem de remoção de COVs de 58 %. Os restantes ensaios tiveram um aumento de COVs.

A análise olfatométrica de todos os ensaios apresenta-se na figura 20.

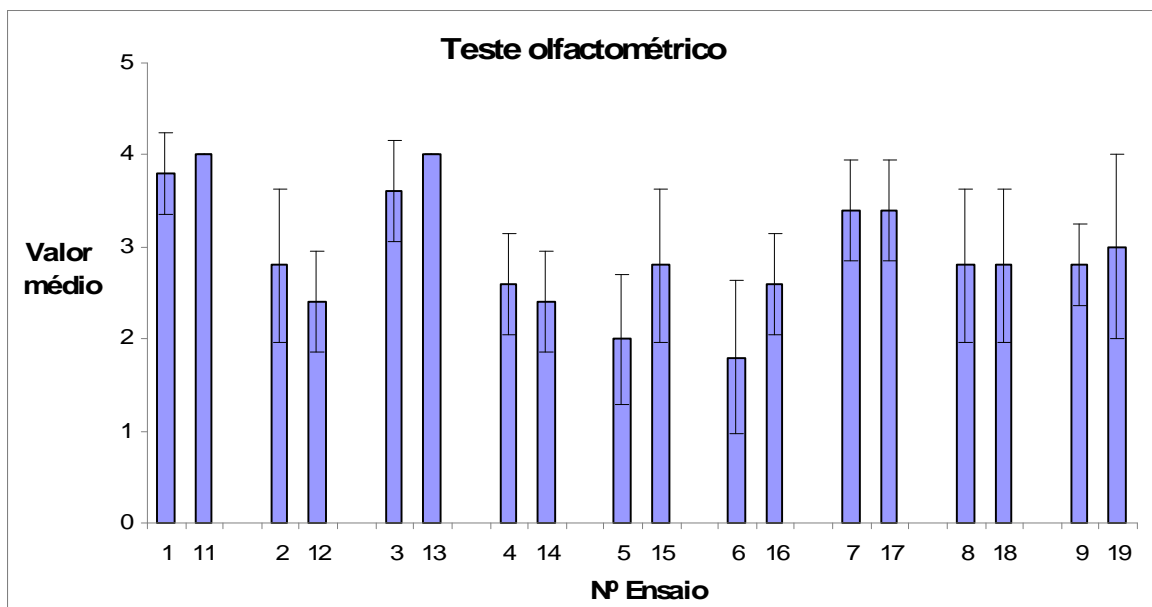


Figura 20: Valor médio obtido no teste olfatométrico, e respectivas barras de desvio padrão associado (ensaio 5).

Pela análise da figura 20, verifica-se que este lixiviado produz um conjunto de compostos bastante odorífico. Este ensaio tinha um odor bastante enjoativo. O ensaio considerado menos odorífico foi o ensaio 6. Neste ensaio estava presente a quantidade máxima de zeólito e a quantidade mínima de ZnO. O ensaio considerado mais odorífico, foi o ensaio 13. Foi adicionado a este ensaio a quantidade máxima de zeólito.

Nas tabelas seguintes são apresentados os resultados do planeamento factorial para este ensaio.

As tabelas 17, 18 e 19 referem-se aos ensaios analisados por olfactometria e a tabelas 20 aos ensaios de cromatografia.

Tabela 17: Tabela de análise da variância (ensaio 5).

|         | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F |
|---------|-----------------|------------------|---------|
| Modelo  | 5,1479524       | 1,02959          | 8,0010  |
| Erro    | 1,8015476       | 0,12868          | Prob>F  |
| C.Total | 6,9495000       | -----            | 0,0010  |

O teste de Fisher, teste F, com baixa probabilidade ( $<0,05$ ) como é o caso (0,0010), demonstra uma elevada significância para o modelo de regressão. A qualidade do ajuste, avaliado através do coeficiente ( $r^2 = 0,741$ ) indica que 26 % das variações não são explicadas pelo modelo.

Tabela 18: Tabela referente à falta de ajuste (ensaio 5).

|                 | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F |
|-----------------|-----------------|------------------|---------|
| Falta de ajuste | 0,9340476       | 0,311349         | 3,9479  |
| Erro puro       | 0,8675000       | 0,078864         | Prob>F  |
| Erro total      | 1,8015476       | -----            | 0,0390  |

Avaliando a falta de ajuste ( $p\text{-value} = 0,0390$ ), verifica-se que esta tem algum significado ( $p < 0,05$ ).

Tabela 19: Tabela referente ao efeito das variáveis (ensaio 5).

|             | Somatório $r^2$ | Razão F | Prob > F |
|-------------|-----------------|---------|----------|
| $x_1$ & RS  | 0,0533333       | 0,4145  | 0,5301   |
| $x_2$ & RS  | 3,4133333       | 26,5253 | 0,0001   |
| $x_1 * x_2$ | 0,0000000       | 0,0000  | 1,0000   |
| $x_1 * x_1$ | 0,2072024       | 1,6102  | 0,2252   |
| $x_2 * x_2$ | 1,6205357       | 12,5933 | 0,0032   |

Analisando a tabela 19, verifica-se que o ensaio tem efeito significativo de 1ª ordem, apenas na variável massa óxido de zinco ( $x_2$ ) e também na interação de 2ª ordem ( $x_2 * x_2$ ) é significativa para esse mesmo parâmetro.

Tabela 20: Tabela referente à análise da variância (ensaio 5).

|         | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F |
|---------|-----------------|------------------|---------|
| Modelo  | 1,20009e10      | 2,40018e9        | 2,4490  |
| Erro    | 3920319070      | 980079768        | Prob>F  |
| C.Total | 1,59212e10      | -----            | 0,2031  |

Analisando a tabela 20, verifica-se que o modelo não se adequa aos resultados experimentais obtidos por cromatografia, no entanto o ajuste do modelo aos resultados de olfactometria está de acordo com os resultados apresentados na figura 18, relativos à análise por cromatografia. Neste ensaio obteve-se um ajuste de 0,754, avaliado através do coeficiente de ajuste ( $r^2$ ).

### 7.7 ENSAIO 6 – ENSAIO COM OXIDANTE (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) E SULFATO DE FERRO HEPTAHIDRATADO (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)

O lixiviado utilizado neste ensaio, com o volume de 60 mL, é resultante da mistura de um lixiviado de um contentor contendo resíduos sólidos urbanos (17 mL) com um volume de uma água residual proveniente do fabrico do azeite comumente designado por “águas russas” (43 mL).

Neste ensaio, adicionou-se um agente oxidante forte, peróxido de hidrogénio e sulfato de ferro, visto conter iões de Fe<sup>2+</sup>, que podem potenciar a oxidação com formação de radicais hidroxilo à semelhança do que acontece com o reagente de Fenton.

A massa de FeSO<sub>4</sub> e o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionados encontram-se descritas na tabela 21.

Tabela 21: Condições do ensaio 6, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e FeSO<sub>4</sub>.

| Frascos | Simbologia | x <sub>1</sub> –<br>v <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (mL) | x <sub>2</sub><br>- m <sub>FeSO<sub>4</sub></sub> (g) |
|---------|------------|--|---|
| 1       | --         | 0  | 0   |
| 2       | +-         | 0  | 1,0   |
| 3       | +--        | 2,0  | 0   |
| 4       | ++         | 2,0  | 1,0   |
| 5       | a0         | 0  | 0,5   |
| 6       | A0         | 2,0  | 0,5   |
| 7       | 0a         | 1,0  | 0   |
| 8       | 0A         | 1,0  | 1,0   |
| 9       | 00         | 1,0  | 0,5   |
| 10      | 00         | 1,0  | 0,5   |
| 11      | --         | 0  | 0   |
| 12      | +-         | 0  | 1,0   |
| 13      | +--        | 2,0  | 0   |
| 14      | ++         | 2,0  | 1,0   |
| 15      | a0         | 0  | 0,5   |
| 16      | A0         | 2,0  | 0,5   |
| 17      | 0a         | 1,0  | 0   |
| 18      | 0A         | 1,0  | 1,0   |
| 19      | 00         | 1,0  | 0,5   |
| 20      | 00         | 1,0  | 0,5   |

Efectuaram-se leituras de todos os ensaios por cromatografia gasosa e foi também efectuado o teste olfactométrico.

Na figura 21, comparam-se todos os ensaios e duplicados com os ensaios 1 e 11 (respectivos brancos). Nem sempre se verifica reprodutibilidade de resultados entre os duplicados, o que se atribui à possível heterogeneidade do lixiviado ou possível contaminação dos frascos.

Os resultados do cromatograma podem ser consultados no Anexo VII.

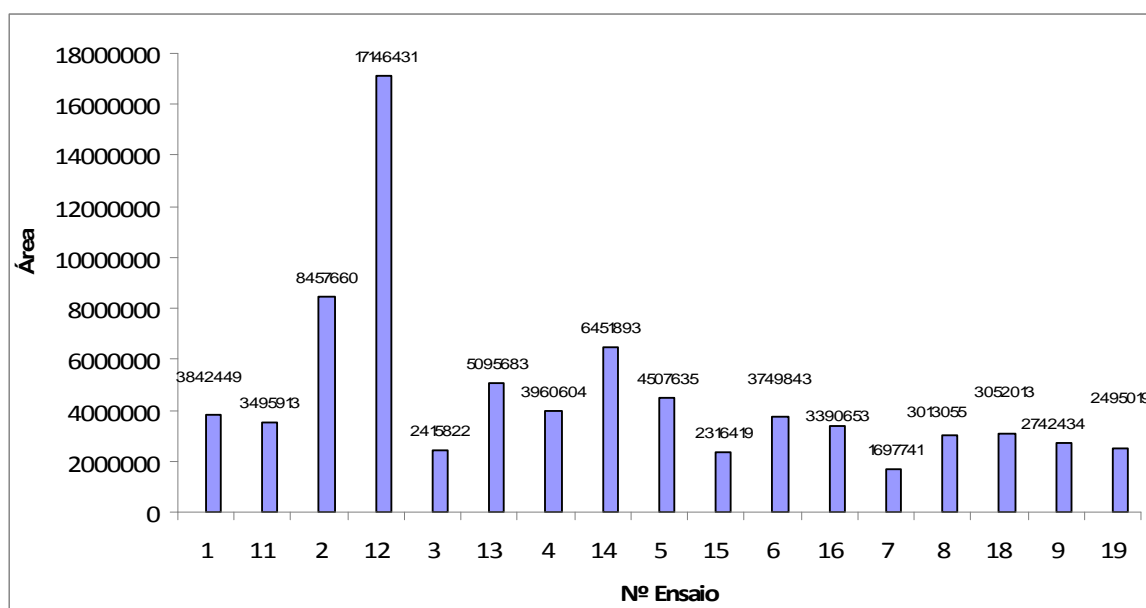


Figura 21: Área total de cromatograma para os diferentes ensaios e respectivos duplicados.

Analisando a figura 21, verifica-se que os ensaios 3, 8, 6, 7, 9, 15, 16, 18 e 19 são os que têm menor área quando comparados com as áreas dos brancos. O ensaio 7 foi o que obteve a menor área de todos os ensaios. Neste ensaio foi adicionado a quantidade mínima de peróxido de hidrogénio (1,0 mL) e não foi adicionado sulfato de ferro II. O ensaio imediatamente a seguir, com menor área é o ensaio 15, em que apenas foi adicionado a quantidade máxima de  $\text{FeSO}_4$ .

Nos ensaios 3, 13, 6 e 16 foi adicionado o volume máximo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,0 mL). Apenas no ensaio 3 e respectivo duplicado é que não foi adicionado  $\text{FeSO}_4$ .

O ensaio 12 teve um aumento bastante significativo na área. Neste ensaio apenas se adicionou  $\text{FeSO}_4$ . O ensaio 2 e respectivo duplicado foram os nsaios em que a área do total era maior, ou seja em que a quantidade de COVs presentes era maior.

Na figura 22 são apresentadas as percentagens de remoção de COVs para cada um dos ensaios efectuados.

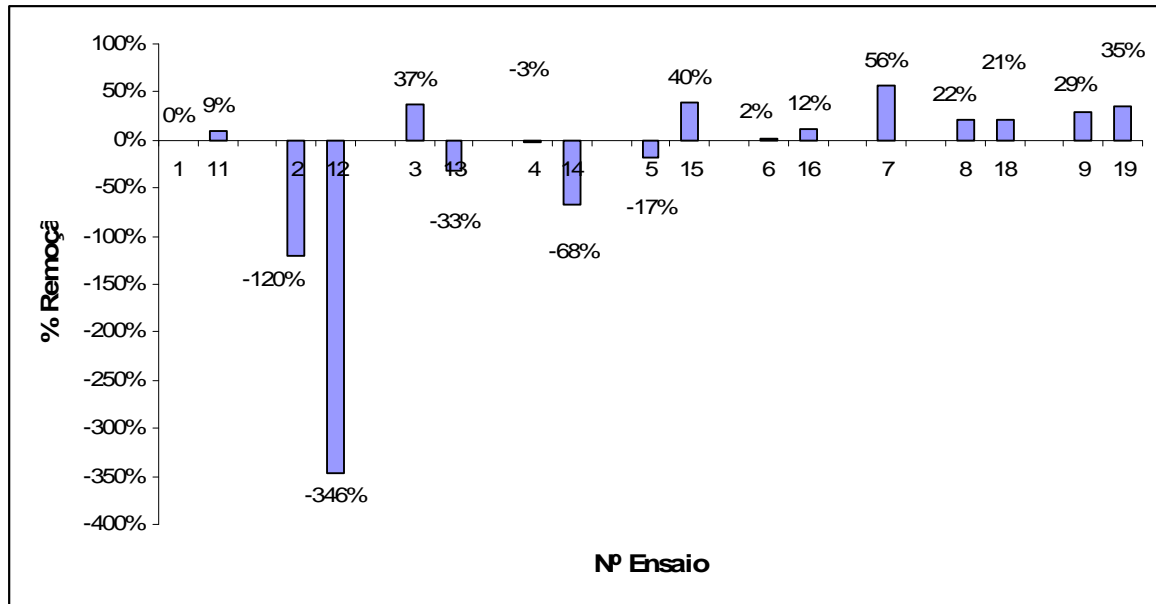


Figura 22: Percentagem de remoção de COVs para cada ensaio em duplicado

Analisando a figura de cima, verifica-se, tal como já foi referido que o ensaio cuja % remoção de COVs foi maior é o ensaio 7 (56%) seguido do ensaio 15 (40%). Os ensaios 2, 12, 13, 14 e 5 tiveram um aumento de COVs presentes na amostra.

A análise olfatométrica de todos os ensaios apresenta-se na figura 23.

Os resultados do teste olfatométrico podem ser consultados no anexo VII.

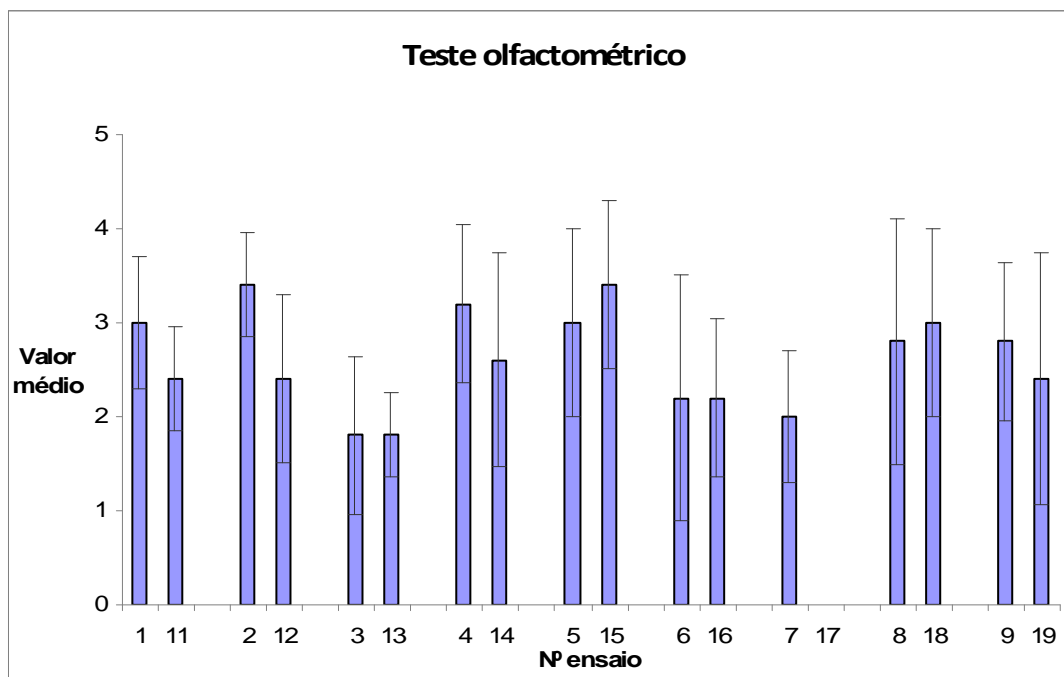


Figura 23: Valor médio obtido no teste olfatométrico, e respectivas barras de desvio padrão associado (ensaio 6).

Analisando a figura 23, pode dizer-se que este lixiviado tinha uma capacidade odorífica acentuada.

De todos os ensaios, os considerados menos odoríficos, quando comparados com o branco são os ensaios 3, 13, 6, 16, 7 e 14. O ensaio 17 não foi analisado.

Nas tabelas seguintes são apresentados os resultados do planeamento factorial para este ensaio.

As tabelas 22, 23 e 24 referem-se aos ensaios analisados por olfactometria e as tabelas 25 e 26 aos ensaios de cromatografia.

Tabela 22: Tabela de análise da variância (ensaio 6).

|         | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F  |
|---------|-----------------|------------------|----------|
| Modelo  | 3,3479524       | 0,669590         | 6,8724   |
| Erro    | 1,3640476       | 0,097432         | Prob > F |
| C.Total | 4,7120000       | -----            | 0,0020   |

O teste de Fisher, teste F, com baixa probabilidade (<0,05) como é o caso (0,0020) demonstra uma elevada significância para o modelo de regressão. A qualidade do ajuste,

avaliado através do coeficiente ( $r^2 = 0,711$ ) indica que 29 % das variações não são explicadas pelo modelo.

Tabela 23: Tabela referente à falta de ajuste (ensaio 6).

|                 | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F |
|-----------------|-----------------|------------------|---------|
| Falta de ajuste | 0,2440476       | 0,081349         | 0,7990  |
| Erro puro       | 1,1200000       | 0,101818         | Prob>F  |
| Erro total      | 1,3640476       | -----            | 0,5199  |

Avaliando a falta de ajuste ( $p\text{-value} = 0,5199$ ), verifica-se que esta não é significativa ( $p > 0,05$ ), o que mostra que o modelo é adequado.

Tabela 24: Tabela referente ao efeito das variáveis (ensaio 6).

|             | Somatório $r^2$ | Razão F | Prob > F |
|-------------|-----------------|---------|----------|
| $x_1$ & RS  | 1,2033333       | 12,3505 | 0,0034   |
| $x_2$ & RS  | 1,6133333       | 16,5586 | 0,0011   |
| $x_1 * x_2$ | 0,4050000       | 4,1567  | 0,0608   |
| $x_1 * x_1$ | 0,0609524       | 0,6256  | 0,4422   |
| $x_2 * x_2$ | 0,0859524       | 0,8822  | 0,3635   |

Através da tabela 24, verifica-se que ambos os parâmetros, o volume de peróxido de hidrogénio ( $x_1$ ) e a massa de sulfato de ferro ( $x_2$ ) são variáveis com efeito significativo.

É de assinalar que o efeito quadrático das 2 variáveis ( $x_1, x_2$ ) ( $p\text{-value} = 0,06$ ) se encontra próximo da região crítica do teste, pelo que haverá alguma possibilidade de ser significativo.

Tabela 25: Tabela de análise da variância.

|         | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F  |
|---------|-----------------|------------------|----------|
| Modelo  | 1,47654e14      | 2,9531e13        | 5,2755   |
| Erro    | 7,8368e13       | 5,5977e12        | Prob > F |
| C.Total | 2,26022e14      | -----            | 0,0062   |

O teste de Fisher, teste F, com baixa probabilidade ( $<0,05$ ) como é o caso ( $0,0062$ ) demonstra uma elevada significância para o modelo de regressão. A qualidade do ajuste, avaliado através do coeficiente ( $r^2 = 0,653$ ) indica que 35 % das variações não são explicadas pelo modelo.

Tabela 26: Tabela referente à falta de ajuste.

|                 | Somatório $r^2$ | Média quadrática | Razão F |
|-----------------|-----------------|------------------|---------|
| Falta de ajuste | 3,13558e13      | 1,0452e13        | 2,4456  |
| Erro puro       | 4,70122e13      | 4,2738e12        | Prob>F  |
| Erro total      | 7,8368e13       | -----            | 0,1188  |

Avaliando a falta de ajuste ( $p\text{-value} = 0,1188$ ), verifica-se que esta não é significativa ( $p > 0,05$ ), o que mostra que o modelo é adequado.

Comparando os dois ensaios, verifica-se um melhor ajuste para o teste olfatométrico do que o obtido para os resultados da cromatografia.

## 8. CONCLUSÕES

Os odores que ocorrem nos contentores de resíduos sólidos urbanos (RSU) estão relacionados directamente com a presença de compostos odoríficos na fase líquida, o lixiviado, e com a transferência destes compostos para a fase gasosa, causando mau odor. Estes têm origem, essencialmente em compostos sulfurados ou azotados, resultantes da decomposição anaeróbia da matéria orgânica: ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), mercaptanos ( $CH_3SH$ ) e amoníaco ( $NH_3$ ). Existem vários factores que contribuem para a sua emissão, nomeadamente, o elevado tempo de residência dos resíduos, as temperaturas elevadas e as condições anaeróbias a que ficam sujeitos os resíduos orgânicos.

Para a minimização dos odores existem algumas técnicas bastante eficientes na remoção de compostos orgânicos voláteis. Todavia, apresentam algumas limitações, nomeadamente a necessidade de recorrer a uma fonte energética externa e por vezes o seu elevado custo de aplicação e/ou manutenção fazem com que sejam abandonadas estas hipóteses, quando se pretende aplica-las na redução de odores provenientes dos contentores de RSU.

Com base nas técnicas existentes foram planeados alguns ensaios para avaliar o comportamento dos compostos adicionados e concluir de que forma poderiam contribuir para a minimização dos compostos orgânicos voláteis nos contentores de resíduos sólidos urbanos.

O início do trabalho consistiu na simulação de um lixiviado, proveniente de lixo doméstico em decomposição. Já que era possível a sua quantificação quer através da análise sensorial – olfactometria - quer através da cromatografia em fase gasosa, esta passou a ser a situação base para os testes às várias alternativas de redução de emissão de odores apresentadas neste trabalho.

Relativamente à utilização da cromatografia em fase gasosa para “quantificar odores”, a técnica apresenta limitações relativamente à detecção. Efectivamente existem compostos que conferem odor e não são facilmente quantificáveis, utilizando um detector de ionização de chama, como é o caso dos sulfuretos.

Realizaram-se ensaios preliminares com o objectivo de otimizar as condições de trabalho dos ensaios seguintes. Assim, as condições de trabalho para os ensaios

realizados foram as seguintes: tempo de agitação imediatamente antes da injeção de 15 minutos, dado que este é o tempo suficiente para que a fibra de SPME e os compostos alvo atinjam o equilíbrio.

Em relação à utilização de PAC isoladamente, verifica-se uma maior percentagem de remoção de COVs quando se adiciona uma menor massa. Desta forma, considerou-se que uma proporção de 0,10g de PAC para 3,0 mL de lixiviado seria a proporção máxima a ser testada nos ensaios subsequentes.

A primeira combinação a ser testada foi a de um adsorvente (PAC) e um absorvente (fralda de bebé), num lixiviado proveniente de um aterro, recorrendo ao planeamento factorial. Não foi possível realizar o ensaio por cromatografia gasosa, visto que nem no ensaio do branco se obtinha sinal eléctrico. No teste olfactométrico, verificou-se que se tratava de um lixiviado com um odor intenso a sulfuretos, e que apenas nos ensaios em que se adicionou PAC não foi detectado odor. Analisando os resultados do planeamento factorial, verifica-se que o modelo se ajusta aos resultados, revelando que os parâmetros estudados, quando isolados têm efeitos significativos, principalmente a massa de PAC, mas a sua interacção não apresenta efeito significativo sobre a resposta do sistema.

No ensaio com adsorvente (PAC) e um oxidante ( $\text{KMnO}_4$ ) pretendeu-se estudar o efeito conjunto de minimização os odores recorrendo novamente ao planeamento factorial. O ensaio cuja remoção de COVs foi maior foi o ensaio em que foi adicionada a quantidade máxima de PAC. Da olfactometria, verifica-se que os ensaios em que não foi detectado odor, foram os que se tinha adicionado adsorvente e oxidante. De acordo com o tratamento estatístico efectuado, aos resultados obtidos quer através da cromatografia quer através da olfactometria, verifica-se que o modelo não é adequado. Todavia, sugere que a variável massa de carvão activado em pó tem um efeito significativo sobre o sistema.

No ensaio com o zeólito e o óxido de zinco, pretendeu-se estudar o seu efeito conjunto, tendo-se recorrido mais uma vez ao planeamento factorial. O ensaio cuja remoção de COVs foi mais eficiente, foi no ensaio em que se tinha adicionado a quantidade máxima de  $\text{ZnO}$ . Pelo teste olfactométrico, verificou-se que este lixiviado conferia um odor bastante enjoativo. O ensaio considerado menos odorífero foi o que se adicionou os 2 compostos em estudo. De acordo com o tratamento estatístico, o modelo não se adequa. Sugere, no entanto, que variável massa óxido de zinco poderá ter um efeito significativo.

No ensaio com o oxidante, peróxido de hidrogénio e o sulfato de ferro, pretendeu-se estudar o seu efeito conjunto na minimização de odores, recorrendo ao planeamento factorial. Neste ensaio verificou-se que praticamente em metade dos ensaios houve remoção de COVs. O ensaio em que apenas foi adicionado peróxido de hidrogénio teve a maior remoção de COVs. Da análise estatística, verifica-se que ambos os parâmetros são variáveis com efeito significativo. O ajuste ao modelo foi melhor para os resultados do teste olfactométrico do que para os obtidos por cromatografia .

Conclui-se que dos compostos avaliados para a minimização de odores nos contentores de resíduos sólidos, o carvão activado em pó (PAC) foi o composto cuja capacidade na remoção de compostos orgânicos voláteis foi a mais elevada (92%).

Um outro composto que mostrou ter capacidade para a remoção de compostos orgânicos voláteis foi o óxido de zinco, quando adicionado isoladamente contribuiu para uma remoção de 58 % de COVs.

Por fim, o composto que apresentou também uma capacidade de remoção de COVs significativa, foi o peróxido de hidrogénio, contribuindo para uma remoção de COVs de 56 %. Ainda assim, a combinação deste agente oxidante com sulfato de ferro tem efeito significativo na remoção de COVs.

O permanganato de potássio, o zeólito ZEO CEM e a substância absorvente de humidade não tiveram efeitos significativos na remoção de COVs.

## **9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão para trabalho futuro, poderia realizar-se um estudo caracterizando mais detalhadamente as seguintes variáveis, de forma a direccionar melhor a investigação na área da redução da emissão de odores:

- tipo de resíduos produzidos, por localidades;
- tempo de residência dos RSU nos respectivos contentores, que diferem nas localidades em que estão inseridos os contentores;
- volume de lixiviado produzido, tendo em conta a quantidade de resíduos sólidos produzidos e o tempo de permanência dos resíduos nos contentores;
- as condições ambientais em que permanecem estes compostos.

Poderiam ser também ser testadas, à escala piloto, algumas das melhores técnicas de minimização de odores apresentadas neste trabalho, recorrendo-se adicionalmente à quantificação de alguns COVs através de métodos colorimétricos.

A montagem de uma instalação que permita também o teste de várias alternativas de carácter mecânico para minimização da emissão de odores.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTUNES, R. (2006). *Odores em estações de tratamento de águas residuais urbanas*. Lisboa, UNL. [Consultado em 23 Set. 2008]. Disponível na WWW<URL:[http://dspace.fct.unl.pt/bitstream/10362/11114/1/antunes\\_2006.pdf](http://dspace.fct.unl.pt/bitstream/10362/11114/1/antunes_2006.pdf)>.

APHA - American Public Health Association (2005). Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D. (Eds.), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA, Washington DC, USA.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1992). *Toxicological profile for methyl mercaptan*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Science, United States Department of Health and Human Services. Atlanta, September, 1992. Disponível na WWW<URL:<http://www.atsdr.cdc.gov>>.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004c). *Toxicological profile for ammonia*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Public Health Science, United States Department of Health and Human Services. Atlanta, September, 2004. Disponível em [www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov)

CAMFIL FARR (2008) *Clean air solution*. Camfil Farr Corporate, Brasil. Consultado em 15 Maio de 2008]. Disponível na WWW<URL:<http://www.camfilfarr.com>>.

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - (2006). Brasília : CAPES. [Consultado em 18 Jun. 2008]. Disponível na WWW<URL:<http://servicos.capes.gov.br>>.

CEEETA – Centro de estudos em Economia da Energia, dos transportes e do ambiente. *Painéis solares fotovoltaicos*. Lisboa : UTL. [Consultado em 18 Jun. 2008]. Disponível na WWW<URL:<http://www.ceeeta.pt/downloads/pdf/Solar.pdf>>.

Correia, M. (2002). *Sistemas públicos de saneamento de águas residuais urbanas. Segurança e Saúde no Trabalho – Estudos 5*. Lisboa, IDICT.

DECRETO LEI Nº 152 de 23 de Maio de 2002 : DR, 2002 [Consultado em 14 Mai de 2008].

DECRETO LEI Nº 239 de 9 de Setembro de 1997 : DR, 1997 [Consultado em 14 Maio de 2008.].

EPA (2001). *Odour impacts and odour emission control. Measures for intensive agriculture*. Environmental Protection Agency (EPA). Disponível na WWW<URL:<http://www.epa.ie/pubs/docs/odour%20Impacts%Final.pdf>>.

HLS ECOLO – Odor control experts. Canada : HLS ECOLO. [Consultado em 15 Maio de 2008]. Disponível na WWW<URL:<http://www.hlsecolo.com>>.

Hvitved-Jacobsen, T., and Volertsen, J. (2001). *Odour formation in sewers*. Em R. Stuetz and F.-B. Frechen (Ed.), *Odours in wastewater treatment: measurement, modelling and control* (1st Ed.), 33-68. London, IWA Publishing.

IDSWater, Inc. ,(2008). *Ecosorb odor neutralizer*. IDS Inc. , Europa [Consultado em 15 Maio 2008]. Disponível na [http://www.idswater.com/water/us/odor\\_neutralizer/852/products.html](http://www.idswater.com/water/us/odor_neutralizer/852/products.html)>.

Iranpour, R., Cox, H.H.J., Deshusses, M.A. and Schroeder, E.D. (2005). Literature Review of Air Pollution Control Biofilters and Biotrickling Filters for Odor and Volatile Organic Compound Removal. *American Institute of Chemical Engineers Environmental Progress*, 24(3), 254-267.

Issey, S., and Lang, E. (2001). *Toxicity, Ammonia from Emergency Medicine / Toxicology*. Boston Publishing Co. Disponível na WWW<URL: [www.emedicine.com](http://www.emedicine.com)>.

JMM – *Produtos Químicos*. Portugal, JMM [Consultado em 13 Maio de 2008]. Disponível na WWW<URL:<http://www.josemarquesmoura.com>>.

Applus e LABAQUA (2007). *Estudio olfatométrico en la etar de agra y en la futura ampliacion de la ETAR de AGRA*. Espanha [Consultado em 27 Set. de 2008].

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

Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse* (4th Ed.). Revista por Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel, H.D.. International Ed.,

McGraw-Hill, Inc..

Mitchell, F.L. (2002). *A report on the health consequences of the July, 2001 ATOFINA Incident*. FACOEM. Atlanta, Georgia.

Montgomery DC. (1997) *Response Surface methods and other aproaches to process optimization*. In: Montgomery DC, editor. *Design and analysis of experiments*. New York, John Wiley and Sons, p. 427-510.

NP 1796:2007. *Norma Portuguesa sobre Segurança e saúde no trabalho. Valores limite de exposição profissional a agentes químicos (3ª Ed.)*. IPQ (Ed.).

OMI Industries – *Industrial Strenght odor control* . USA, OMI. [Consultado em 15 Mai. 2008]. Disponível na WWW<URL:[http:// www.odormanagement.com](http://www.odormanagement.com)>.

SBQ (2000). *Microextração por fase sólida*. São Paulo, Química Nova. [Consultado em 23 de Outubro de 2008]. Disponível na WWW<URL:[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422000000400016#figura1](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400016#figura1)>.

SHIN, Changsub ; KIM, Kihwan ; CHOI, Bongkag (2001), *Deodorization technology at industrial facilities using impregnated activated carbon fiber*. Journal of Chemichal Engineering of Japan. Tokyo : Society of Chemicals Engineers. Vol. 34, Nº 3, p. 401-406

SIGMA – ALDRICH, (2008) - *Introdução à SPME*. USA, Sigma-Aldrich. [Consultado em 11 Julho de 2008]. Disponível na WWW<URL:<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/video/spme-video/spme-portuguese/introducao-a-spme.html>>

U.S. patent US200730229937. 12 Dec. 2003

U.S. patent 6703010. 3 Sep. 2004. 24 p.

U.S. patent 6025186. 3 Sep. 2004.

U.S. patent US20060182672. 17 Aug. 2006.

U.S. patent US20070092414. 26 Apr. 2007.

U.S. patent US20080063558. 13 Mar. 2008.

WEF/ASCE (1995). *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.

## 11. ANEXOS

**ANEXO I - OPTIMIZAÇÃO DO MÉTODO**

Tabela 27: Área total do cromatograma para o ensaio branco.

| tr   | A             |
|------|---------------|
| 1,66 |               |
| 2,63 |               |
| 2,81 |               |
| 3,32 |               |
| 3,62 |               |
| 4,97 |               |
| 5,49 |               |
| 5,78 |               |
| 6,06 |               |
| 6,49 |               |
| 7,27 |               |
| 7,88 |               |
|      | <b>820549</b> |

Tabela 28: Áreas e respectivos tempos de retenção de cada um dos picos e área total do cromatograma para o ensaio com a coluna à temperatura de 40°C.

| tr    | A             |
|-------|---------------|
| 1,764 | 54114         |
| 2,145 | 30877         |
| 2,754 | 16773         |
| 3,274 | 2202          |
| 5,403 | 228790        |
| Total | <b>332756</b> |

Tabela 29: Áreas e respectivos tempos de retenção de cada um dos picos e área total do cromatograma para o ensaio usando a seringa SPME e com agitação de 5 minutos.

| tr           | A             |
|--------------|---------------|
| 1,68         | 103338        |
| 2,07         | 193511        |
| 5,26         | 51191         |
| <b>Total</b> | <b>348040</b> |

Tabela 30: Áreas e respectivos tempos de retenção de cada um dos picos e área total do cromatograma para o ensaio com a seringa SPME e com agitação de 15 minutos.

| tr           | A             |
|--------------|---------------|
| 1,68         | 313582        |
| 2,07         | 224146        |
| 5,26         | 167057        |
| <b>Total</b> | <b>704785</b> |

Tabela 31: Áreas dos picos e área total do cromatograma para o ensaio com a ampola.

| tr           | A             |
|--------------|---------------|
| 1,218        | 132124        |
| 1,538        | 518845        |
| <b>Total</b> | <b>650969</b> |

Tabela 32: Área total do cromatograma para cada um dos ensaios referentes ao ensaio de otimização das condições de trabalho.

| Ensaio             | Área do pico |
|--------------------|--------------|
| branco             | 820549       |
| isotérmico a 40 °C | 332756       |
| 5 min, agitação    | 348040       |
| Ampola             | 650969       |
| 15 min, agitação   | 704785       |

---

**ANEXO II - ENSAIO 1**

---

**RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA**

Tabela 33: Área total dos picos para o ensaio a branco (ensaio 1).

| <b>tr</b>    | <b>A</b>       |
|--------------|----------------|
| 1,6          | 3421635        |
| 2,0          | 690231         |
| <b>Total</b> | <b>4111866</b> |

Tabela 34: Área total dos picos para o ensaio com 0,32 g de PAC (ensaio 1).

| <b>tr</b>    | <b>A</b>       |
|--------------|----------------|
| 1,59         | 803476         |
| 2,01         | 435607         |
| <b>Total</b> | <b>1239083</b> |

Tabela 35: Área total dos picos para o ensaio com 0,08 g de PAC (ensaio 1).

| <b>tr</b>    | <b>A</b>      |
|--------------|---------------|
| 1,59         | 577567        |
| 1,92         | 248553        |
| <b>Total</b> | <b>826120</b> |

---

**ANEXO III - ENSAIO 2**

---

**RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA**

Tabela 36: Área total dos picos para o ensaio branco (ensaio 2).

| <b>tr</b>    | <b>A</b>       |
|--------------|----------------|
| 1,49         | 795642         |
| 1,85         | 670657         |
| <b>Total</b> | <b>1466299</b> |

Tabela 37: Área total dos picos para o ensaio com 0,32 g de PAC (ensaio 2).

| <b>tr</b>    | <b>A</b>       |
|--------------|----------------|
| 1,59         | 806069         |
| 2,01         | 436964         |
| <b>Total</b> | <b>1243033</b> |

Tabela 38: Área total dos picos para o ensaio com 0,08 g de PAC (ensaio 2).

| <b>tr</b>    | <b>A</b>      |
|--------------|---------------|
| 1,52         | 368782        |
| <b>Total</b> | <b>368782</b> |

Tabela 39: Área total dos picos para o ensaio com 0,16 g de PAC (ensaio 2).

| <b>tr</b>    | <b>A</b>      |
|--------------|---------------|
| 1,52         | 654728        |
| 1,89         | 57853         |
| <b>Total</b> | <b>712581</b> |

### ANEXO IV - ENSAIO 3 - ENSAIO COM ADSORVENTE (PAC) E ABSORVENTE (FRALDA)

Tabela 40: Respostas de cada uma das pessoas da equipa que realizaram o teste olfactométrico (ensaio 3).

| FRASCO | RESPOSTAS |   |   |   |   |
|--------|-----------|---|---|---|---|
| 1      | 1         | 1 | 3 | 1 | 2 |
| 11     | 1         | 1 | 3 | 3 | 2 |
| 2      | 3         | 3 | 4 | 3 | 4 |
| 12     | 3         | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 3      | 1         | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 13     | 2         | 3 | 2 | 1 | 1 |
| 4      | 2         | 2 | 2 | 2 | 1 |
| 14     | 2         | 2 | 3 | 1 | 1 |
| 5      | 4         | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 15     | 3         | 4 | 4 | 4 | 3 |
| 6      | 1         | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 16     | 2         | 2 | 3 | 2 | 1 |
| 7      | 1         | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 17     | 2         | 2 | 3 | 1 | 1 |
| 8      | 2         | 2 | 3 | 2 | 3 |
| 18     | 3         | 4 | 3 | 3 | 3 |
| 9      | 3         | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 19     | 2         | 3 | 2 | 1 | 2 |

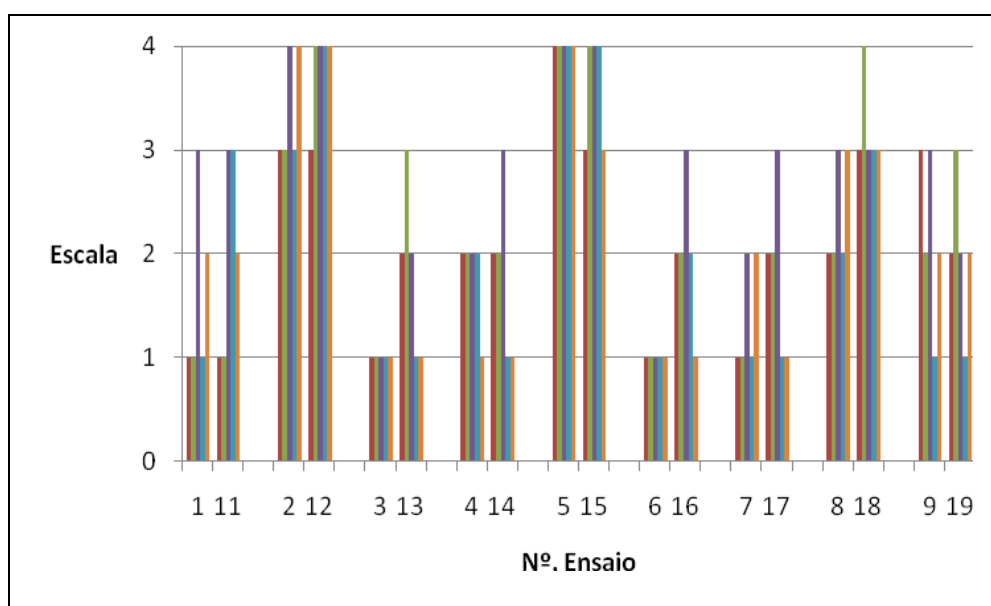


Figura 24: Resultados do teste olfactométrico (ensaio 3).

## ANEXO V - ENSAIO 4 - ENSAIO COM ADSORVENTE (PAC) E OXIDANTE (KMnO<sub>4</sub>)

Tabela 41: Áreas de cada um dos picos e respectivos tempos de retenção, bem como área total dos cromatogramas (ensaio 4).

| Ensaio | Tr   | A             | Duplicado | tr   | A             |
|--------|------|---------------|-----------|------|---------------|
| 1      | 0,68 | 187397        | 11        | 1,47 | 146673        |
|        | 1,33 | 9421          |           | 2,12 | 9530          |
|        | 1,49 | 15213         |           | 2,27 | 19011         |
|        | 1,69 | 9566          |           |      |               |
|        |      | <b>221597</b> |           |      | <b>175214</b> |
| 2      | 1,46 | 90598         | 12        | 1,47 | 53411         |
|        | 2,11 | 7920          |           | 2,12 | 2570          |
|        | 2,23 | 19818         |           | 2,28 | 24263         |
|        |      | <b>118336</b> |           |      | <b>80244</b>  |
| 3      | 1,49 | 14319         | 13        | 1,48 | 159710        |
|        | 3,08 | 2719          |           |      |               |
|        |      | <b>17038</b>  |           |      | <b>170657</b> |
| 4      | 1,49 | 147155        | 14        | 1,49 | 89258         |
|        | 2,31 | 6369          |           | 2,37 | 3059          |
|        |      | <b>153524</b> |           |      | <b>92317</b>  |
| 5      | 1,48 | 183178        | 15        | 1,46 | 166789        |
|        | 2,13 | 8721          |           | 2,10 | 9427          |
|        | 2,30 | 11004         |           | 2,26 | 27356         |
|        |      | <b>202903</b> |           |      | <b>203572</b> |
| 6      | 1,49 | 94688         |           |      |               |
|        |      | <b>94688</b>  |           |      |               |
| 7      | 1,49 | 148141        | 17        | 1,46 | 219373        |
|        | 2,36 | 3751          |           | 1,79 | 2528          |
|        |      |               |           | 2,95 | 25175         |
|        |      | <b>151892</b> |           |      | <b>247076</b> |
|        |      |               | 18        | 1,46 | 186760        |
|        |      |               |           | 1,79 | 1312          |
|        |      |               |           | 2,27 | 1758          |
|        |      |               |           | 2,54 | 8237          |
|        |      |               |           |      | <b>198067</b> |
| 9      | 1,49 | 119544        | 19        | 1,25 | 112707        |
|        | 2,36 | 11926         |           | 1,94 | 26544         |
|        |      | <b>131470</b> |           |      | <b>139251</b> |

Tabela 42: Respostas de cada uma das pessoas da equipa que realizaram o teste olfactométrico (ensaio 4).

| Frasco | Respostas |   |   |   |   |
|--------|-----------|---|---|---|---|
| 1      | 2         | 1 | 1 | 2 | 1 |
| 11     | 4         | 1 | 3 | 2 | 2 |
| 2      | 2         | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 12     | 3         | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 3      | 1         | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 13     | 1         | 2 | 1 | 2 | 1 |
| 4      | 1         | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 14     | 1         | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5      | 3         | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 15     | 3         | 2 | 3 | 2 | 2 |
| 6      | -         | - | - | - | - |
| 16     | 1         | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7      | 1         | 2 | 1 | 1 | 1 |
| 17     | 1         | 1 | 2 | 2 | 1 |
| 8      | -         | - | - | - | - |
| 18     | 1         | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 9      | 4         | 4 | 4 | 3 | 3 |
| 19     | 2         | 2 | 1 | 1 | 1 |

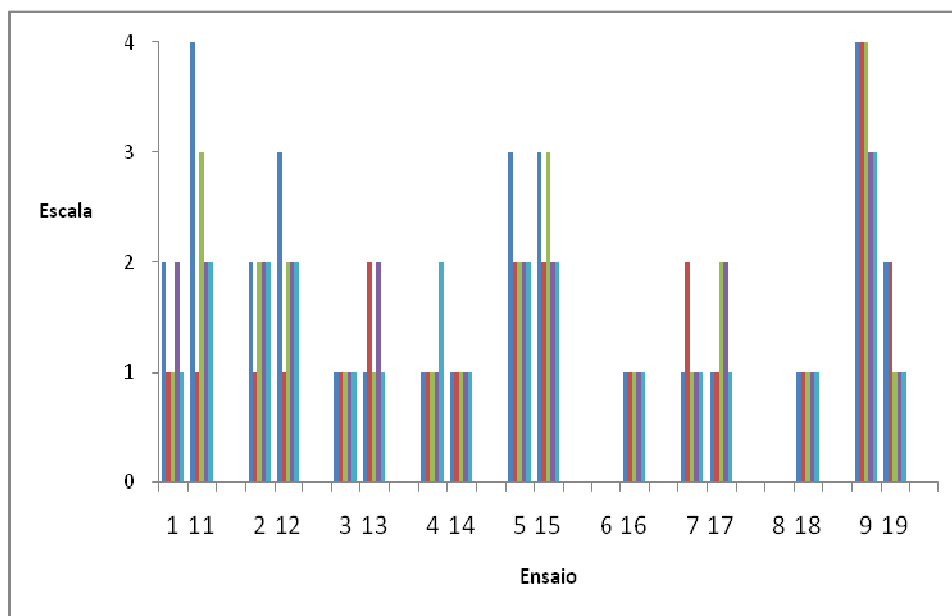


Figura 25: Resultados do teste olfactométrico (ensaio 4).

## ANEXO VI - ENSAIO 5 - ENSAIO COM ZEÓLITO E ÓXIDO DE ZINCO

Tabela 43: Áreas de cada um dos picos e respectivos tempos de retenção, bem como área total dos cromatogramas (ensaio 5).

| Ensaio | Tr            | A             | Duplicado     | tr   | A            |
|--------|---------------|---------------|---------------|------|--------------|
| 1      | 1,29          | 2154          | 11            | 0,59 | 3557         |
|        | 1,90          | 35629         |               | 0,71 | 11907        |
|        | 2,85          | 10321         |               | 1,22 | 7481         |
|        |               | <b>48104</b>  |               | 3,20 | 15873        |
|        |               |               |               |      | <b>38818</b> |
| 2      | 1,25          | 3425          | 12            | 1,26 | 3058         |
|        | 1,47          | 7605          |               | 1,34 | 2872         |
|        | 3,20          | 8984          |               | 1,43 | 8443         |
|        |               | <b>20014</b>  |               | 1,97 | 17848        |
|        |               |               |               | 2,09 | 12429        |
|        |               |               |               | 2,72 | 35515        |
|        |               |               | <b>80165</b>  |      |              |
| 3      | 1,26          | 3235          | 13            | 0,31 | 35892        |
|        | 1,37          | 14319         |               | 0,50 | 9471         |
|        | 1,90          | 42637         |               | 0,68 | 53296        |
|        | 2,20          | 32303         |               | 1,13 | 34819        |
|        |               | <b>92494</b>  |               | 1,31 | 29936        |
|        |               |               | <b>163414</b> |      |              |
| 4      | 1,34          | 45302         | 5             | 1,42 | 1525         |
|        | 2,09          | 13237         |               | 2,00 | 40386        |
|        | 2,99          | 82497         |               | 2,29 | 17544        |
|        | 3,83          | 108814        |               | 3,26 | 11077        |
|        | <b>141036</b> |               | <b>70532</b>  |      |              |
| 6      | 1,26          | 5292          | 7             | 0,98 | 8017         |
|        | 1,42          | 7233          |               | 1,14 | 9774         |
|        | 1,53          | 4472          |               | 1,57 | 13902        |
|        | 1,98          | 95947         |               | 1,80 | 9539         |
|        | 2,27          | 24291         |               | 2,30 | 81533        |
|        |               | <b>137235</b> |               | 3,24 | 33702        |
|        |               |               | <b>156467</b> |      |              |
| 8      | 1,34          | 22047         | 9             | 1,29 | 19428        |
|        | 1,97          | 113332        |               | 1,42 | 14887        |
|        | 3,18          | 8996          |               | 2,05 | 29154        |
|        |               | <b>144375</b> |               | 2,26 | 20809        |
|        |               |               | <b>84278</b>  |      |              |

Tabela 44: Respostas de cada uma das pessoas da equipa que realizaram os teste olfactométrico (ensaio 5).

| Frasco | Respostas |   |   |   |   |
|--------|-----------|---|---|---|---|
| 1      | 3         | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 11     | 4         | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 2      | 3         | 2 | 2 | 4 | 3 |
| 12     | 2         | 2 | 2 | 3 | 3 |
| 3      | 4         | 3 | 4 | 4 | 3 |
| 13     | 4         | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 4      | 3         | 2 | 3 | 3 | 2 |
| 14     | 3         | 3 | 2 | 2 | 2 |
| 5      | 2         | 1 | 2 | 3 | 2 |
| 15     | 3         | 2 | 2 | 4 | 3 |
| 6      | 1         | 1 | 2 | 3 | 2 |
| 16     | 3         | 3 | 2 | 3 | 2 |
| 7      | 4         | 3 | 3 | 4 | 3 |
| 17     | 3         | 4 | 4 | 3 | 3 |
| 8      | 2         | 2 | 3 | 4 | 3 |
| 18     | 3         | 2 | 2 | 4 | 3 |
| 9      | 2         | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 19     | 2         | 4 | 3 | 4 | 2 |

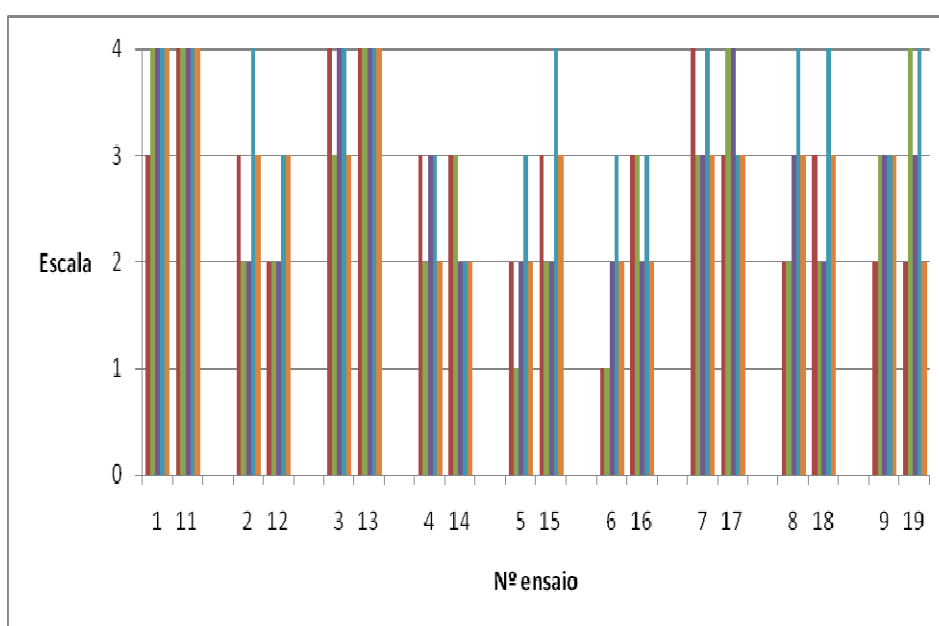


Figura 26: Resultados do teste olfactométrico (ensaio 5).

**VII. ENSAIO 6 - ENSAIO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) E SULFATO DE FERRO HEPTAHIDRATADO (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)**

Tabela 45: Áreas de cada um dos picos e respectivos tempos de retenção, bem como área total do cromatograma (ensaio 6).

| Ensaio | Tr             | A              | Duplicado | tr              | A        |
|--------|----------------|----------------|-----------|-----------------|----------|
| 1      | 1,20           | 2187539        | 11        | 1,19            | 372634   |
|        | 1,76           | 1082102        |           | 1,52            | 118703   |
|        | 1,49           | 186944         |           | 1,80            | 2096350  |
|        | 2,90           | 385864         |           | 2,11            | 115573   |
|        |                | <b>3842449</b> |           | 2,42            | 792653   |
|        |                |                |           | <b>3495913</b>  |          |
| 2      | 1,14           | 3106000        | 12        | 0,74            | 548001   |
|        | 1,39           | 342752         |           | 0,88            | 12012280 |
|        | 1,65           | 3698823        |           | 1,29            | 862160   |
|        | 2,67           | 1310085        |           | 1,72            | 3723990  |
|        | <b>8457660</b> |                |           | <b>17146431</b> |          |
| 3      | 1,08           | 158862         | 13        | 0,60            | 1372852  |
|        | 1,16           | 1568145        |           | 1,43            | 746044   |
|        | 1,67           | 688815         |           | 1,53            | 2976787  |
|        | <b>2415822</b> |                |           | <b>5095683</b>  |          |
| 4      | 0,50           | 1921860        | 14        | 1,49            | 313057   |
|        | 1,02           | 1487926        |           | 1,59            | 4540110  |
|        | 2,03           | 55018          |           | 2,30            | 1598726  |
|        | <b>3960604</b> |                |           | <b>6451893</b>  |          |
| 5      | 1,24           | 2581219        | 15        | 1,56            | 2090522  |
|        | 1,77           | 1926416        |           | 1,92            | 225897   |
|        | <b>4507635</b> |                |           | <b>2316419</b>  |          |
| 6      | 1,17           | 2304513        | 16        | 1,35            | 2521320  |
|        | 1,63           | 1445330        |           | 1,96            | 869333   |
|        | <b>3749843</b> |                |           | <b>3390653</b>  |          |

Tabela 46: Respostas de cada uma das pessoas da equipa que realizaram o teste olfatométrico (ensaio 6).

| Frasco | Respostas |   |   |   |   |
|--------|-----------|---|---|---|---|
| 1      | 3         | 3 | 2 | 3 | 4 |
| 11     | 2         | 2 | 2 | 3 | 3 |
| 2      | 4         | 4 | 3 | 3 | 3 |
| 12     | 3         | 3 | 3 | 1 | 2 |
| 3      | 2         | 3 | 1 | 2 | 1 |
| 13     | 2         | 2 | 2 | 2 | 1 |
| 4      | 4         | 4 | 3 | 2 | 3 |
| 14     | 4         | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 5      | 4         | 4 | 3 | 2 | 2 |
| 15     | 4         | 4 | 3 | 2 | 4 |
| 6      | 3         | 4 | 1 | 2 | 1 |
| 16     | 3         | 3 | 2 | 2 | 1 |
| 7      | 2         | 3 | 2 | 2 | 1 |
| 17     | 0         | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8      | 4         | 4 | 3 | 2 | 1 |
| 18     | 4         | 4 | 3 | 2 | 2 |
| 9      | 3         | 4 | 3 | 2 | 2 |
| 19     | 3         | 4 | 3 | 1 | 1 |

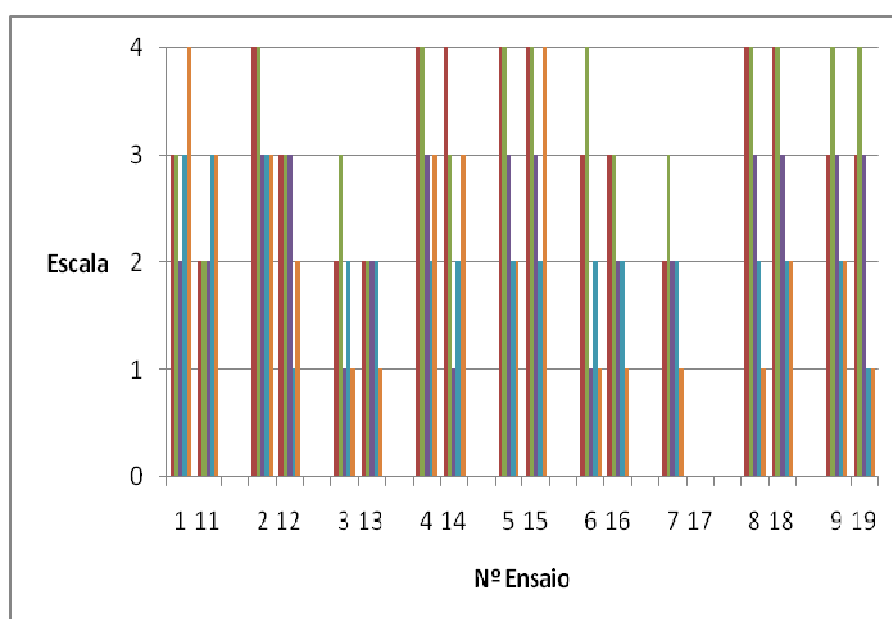


Figura 27: Resultados do teste olfatométrico (ensaio 6).

**ANEXO VIII – FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA DO CARVÃO ACTIVADO EM PÓ  
(FILTRACARB WP9)**