



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2023/2024

**CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES DE ODORES DA MAINBIO SA –
IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ODORÍFEROS E PROPOSTA DE
MONITORIZAÇÃO E CONTROLO**

DIOGO DE OLIVEIRA NASCIMENTO

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Adrián Manuel Tavares da Silva

Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

Orientador Académico: Doutor Nuno Miguel Ratola Neto

(Investigador Principal, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade
do Porto)

Coorientador: Doutora Sofia Isabel Vieira de Sousa

(Investigadora Auxiliar do LEPABE, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto)

Orientador Empresarial: Engenheiro Carlos Filipe Costa

(Responsável HSE&Q, na empresa MainBio.SA.,

Setembro, 2024

“The first cause of absurd conclusions I ascribe to the want of Method”

T. Hobbes, “Leviathan”

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Engenheiro Carlos Filipe pela oportunidade e principalmente pelo apoio pela disponibilidade e dedicação despendidos nos últimos meses e por todo conhecimento transmitido que certamente me ira auxiliar no futuro a me tornar um melhor profissional.

Ao Professor Doutor Nuno Ratola e a Professora Doutora Sofia Vieira pela paciência pela orientação e pelo auxílio fornecidos ao longo da elaboração desta dissertação.

Aos colaboradores e trabalhadores da empresa, pelas indicações dadas e pela simpatia demonstrada ao me fazerem sentir sempre acolhido e acompanhado.

Aos meus amigos e aos meus colegas por todo o apoio e companheirismo dos últimos anos.

Por fim, à minha família, que contribuiu com todo o apoio possível e imaginário.

Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): LEPABE, UIDB/00511/2020 (DOI: 10.54499/UIDB/00511/2020) e UIDP/00511/2020 (DOI: 10.54499/UIDP/00511/2020) e ALiCE, LA/P/0045/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0045/2020).



Resumo

A emissão de compostos odoríferos em atividades industriais tem consequências prejudiciais para a saúde humana e para o ambiente. Nesse sentido, a presente dissertação tem como principal objetivo identificar os compostos capazes de provocar impacto odorífero provenientes de eventuais fontes de emissão difusas numa indústria de produção de biodiesel avançado, nomeadamente, gases inorgânicos (sulfureto de hidrogénio, amoníaco e metilmercaptano) e compostos orgânicos voláteis.

Foi realizado uma monitorização ativa, com recurso a analisadores específicos, capazes de validar e identificar fontes de emissões difusas, e uma monitorização passiva, com recurso a tubos de adsorção.

Foram validades seis fontes de emissão difusa, nomeadamente, tanques de biodiesel e *BioHeating Oil* e as aberturas do edifício (portas, claraboias e grelha de ventilação).

Não foi detetada a presença de gases inorgânicos capazes de proporcionar a formação de odores. Porém foram detetados compostos orgânicos voláteis não metânicos (ácido butanoico, éster metílico, valerato de metilo e o nonanal) acima do limite deteção de odor associados a utilização do metanol como reagente.

Foram propostas possíveis soluções que visam a redução/mitigação destas emissões difusas tais como, a implementação de um plano de verificação e deteção de fugas nos locais onde se verifique a possibilidade de existir emissão (medida preventiva), bem como, avaliar a possibilidade de ligação dos pontos de emissão ao sistema de ventilação existente.

Palavras-Chave: Odores, Monotorização atmosférica, Empresa produtora de biodiesel, Estratégias e tecnologias de controlo

Abstract

The emission of odorous compounds in industrial activities can lead to the development of harmful consequences for human health and the environment. With this in mind, the main objective of this dissertation is to define a strategy capable of allowing odour emissions to be characterized, in order to be able to qualitatively and quantitatively identify the compounds responsible for the odour sensation generated in companies producing advanced biodiesel, namely inorganic gases (hydrogen sulphide, ammonia and methyl mercaptan) and volatile organic compounds.

Active monitoring was carried out using specific analyzers capable of validating and identifying sources of diffuse emissions, and passive monitoring using adsorption tubes.

Six diffuse emission sources were assessed, namely biodiesel and BHO tanks and the building's openings (doors, skylights and ventilation grilles).

No inorganic gases capable of causing odors were detected. However, non-methane volatile organic compounds (butanoic acid, methyl ester, methyl valerate and nonanal) were detected above the odor detection limit associated with the use of methanol as a reagent.

Possible solutions aimed at reducing/mitigating these diffuse emissions have been proposed, such as implementing a plan to check for and detect leaks in places where emissions are likely to occur (a preventative measure), as well as assessing the possibility of connecting the emission points to the existing ventilation system.

Key words: Odors, Atmospheric monitoring, Biodiesel production company, Strategies and technologies.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract.....	ix
Lista de Acrónimos.....	xvii
1. Enquadramento Teórico	1
1.1. Relevância.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Estrutura.....	2
2. Introdução	4
2.1. Biodiesel avançado	4
2.2. Emissões na produção de biodiesel.....	6
2.3. Odores.....	7
2.3.1. Características dos odores	8
2.3.2. Efeitos para saúde humana	11
2.3.3. Enquadramento legal	13
2.4. Importância do controlo dos odores.....	15
2.4.1. Avaliação da incomodidade dos odores	16
2.4.1.1. Métodos preditivos.....	17
2.4.1.2. Métodos Observacionais/ Empíricos.....	18
2.5. Tecnologias de redução e controlo dos odores	19
2.5.1. Controlo e redução na dispersão.....	20
2.5.2. Controlo e redução da perceção	20
2.5.3. Controlo e redução nas emissões.....	21
2.6. Melhores técnicas disponíveis	22
2.7. Estado de arte- Aplicação de técnicas de desodorização	24

3.	Caso de estudo – MainBio SA	30
3.1.	Descrição da empresa	30
3.2.	Descrição do processo de fabrico	30
3.3.	Matérias-primas e Produtos químicos utilizados	32
3.4.	Requisitos Ambientais	34
4.	Métodologia utilizada.....	35
4.1.	Identificação das fontes de emissão	35
4.2.	Amostragem passiva.....	39
5.	Resultados e discussão	41
5.1.	Identificação das fontes de emissão	41
5.2.	Amostragem passiva.....	44
5.3.	Avaliação dos odores	47
5.4.	Propostas de redução e controlo de odores	50
6.	Conclusões e trabalho futuro.....	51
	Referências Bibliográficas	53
	Anexos.....	64
	Anexo A- Reações necessárias para a produção de biodiesel.....	64
	Anexo B- Exemplo do cálculo do caudal	64
	Anexo C- Processo de conversão de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em ppb	64

Índice de Figuras

Figura 1- Evolução da Produção de Biodiesel na Europa de 1998 até 2016.....	4
Figura 2- Fluxograma generalizado do ciclo produtivo do biodiesel.....	6
Figura 3- Roda dos odores	9
Figura 4- Representação gráfica da relação entre a concentração e a intensidade.	10
Figura 5- Escala dos 21 Pontos.	11
Figura 6- Exemplo de um olfatómetro	18
Figura 7- Reação de transesterificação.....	30
Figura 8- Diagrama de fluxo do processo de produção da MainBio SA.....	31
Figura 9- Analisador de COV	36
Figura 10- Analisadores de gases inorgânicos específicos (Ex: analisador de H ₂ S).....	36
Figura 11- Odómetro.....	37
Figura 12- Olfatómetro de campo	37
Figura 13- Instrumento de medição climática (esquerda) e anemómetro (direita).....	38
Figura 14- Medidor de caudais difusos	38
Figura 15- Esquema de operação de um tubo de recolha passiva	40
Figura 16- Localização das potenciais fontes de emissão de odores no perímetro da MainBio SA.	42
Figura 17- Caudal difuso total nos pontos monitorizados.....	44
Figura 18- Locais de instalação dos tubos de adsorção passiva	45
Figura A-1 Reação de esterificação de ácidos gordos.....	64
Figura A-2 Reação de transesterificação de ésteres complexos.	64

Índice de Tabelas

Tabela 1- Parâmetros de qualidade do biodiesel, adotados pelas empresas produtoras de biodiesel..	5
Tabela 2- Características dos principais compostos odoríferos provenientes de processos industriais	7
Tabela 3- Fatores que afetam a sensibilidade ao incômodo de odores.....	8
Tabela 4- Escala de intensidade de odor	9
Tabela 5- Escala de medição de tom hedônico	11
Tabela 6- Fatores que influenciam a ofensividade de um odor.....	11
Tabela 7- Principais efeitos para a saúde dos trabalhadores associado a presença de H ₂ S.....	12
Tabela 8- Levantamento do limiar de concentrações de odor no mundo	15
Tabela 9- Métodos utilizados na avaliação do impacto dos odores	16
Tabela 10- Relação entre o risco de exposição a odor e a sensibilidade do odor e a sensibilidade do recetor.....	17
Tabela 11- Vantagens e desvantagens de alguns exemplos dos processos de tratamento de odores	22
Tabela 12- Técnicas utilizadas a fim de evitar e/ou reduzir emissões atmosféricas, que constituem as MTD 21.....	23
Tabela 13- Principais características dos artigos analisados no estado de arte	27
Tabela 14- Composição geral das matérias-primas utilizadas no processo de produção da MainBio SA.....	33
Tabela 15- Características e a função dos reagentes usados no processo de produção da MainBio SA.	33
Tabela 16- Descrição das fontes de emissão	41
Tabela 17- Resultados das análises de campo aos gases inorgânicos e os respectivos limites de exposição.....	43
Tabela 18- Parâmetros para obtenção do caudal difuso	43
Tabela 19- Resultados da amostragem passiva das diferentes fontes	46
Tabela 20- Identificação da classe e respectivos limites de detecção para cada composto da amostragem	48
Tabela 21- Compostos identificados na amostragem passiva: Análise TOP 10	49

Lista de Acrónimos

APA: Agência Portuguesa do Ambiente

BREF: *Best Available Techniques Reference Document* (Documentos de Referências sobre Melhores Técnicas Disponíveis)

BREF CWW: *Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector* (Documento de referências sobre melhores técnicas disponíveis para Sistemas comuns de tratamento/gestão de águas residuais e gases residuais no sector químico)

BHO: *BioHeating Oil* (Óleo para Bioaquecimento)

CO: Compostos Orgânicos

COVs: Compostos Orgânicos Voláteis

COVNM: Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos

DL: Decretos-Lei

EFS: *Emissions from Storage* (Emissões de armazenamento)

ENE: *Energy Efficiency* (Eficiência energética)

EN: *European Norm* (Norma Europeia)

FAME: *Fatty Acid Methyl Esters* (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos)

GC-MS: *GasChromatography – Mass Spectrometry* (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa)

HCOEC: *Hydrocarbon Odour Emission Capacity* (Capacidade de Emissão de Odores de Hidrocarbonetos)

ICS: *Industrial Cooling Systems* (Sistemas de Arrefecimento Industrial)

ISCC: *International Sustainability and Carbon Certification* (Certificação Internacional de Sustentabilidade e Carbono)

IOMS: *Instrumental Odour Monitoring Systems* (Sistemas instrumentais de monitorização de odores)

LVOC: *Large Volume Organic Chemical Industry* (Indústria Química Orgânica de grande volume)

MTD: Melhores Técnicas Disponíveis

NeR: *Netherland Emission Guidelines* (Diretrizes Neerlandesas de emissão para o ar)

NP: Normas Portuguesas

OER: *Odour Emission Rate* (Taxa de emissão de odores)

uo_E/ Nm³: Unidade Europeia do Odor (Unidades de odor por metro cúbico de ar, em condições de temperatura e pressão normais)

uo_E/ h: Unidades Europeia do odor por hora

PM: *Particulate Matter* (Partículas em Suspensão)
PID: Photoionization detector (Detetor de Fotoionização)
PICP: Regime de Prevenção e Controlo Integrados da Poluição
ppb: Partes por Bilião
ppm: partes por milhão
RED II: *Renewable Energy Directive* (Diretiva Europeia das Energias Renováveis)
SIS: *Scientific Instrument Services* (Serviços de Instrumentos Científicos)
TUA: Título Único Ambiental
UCO: Óleos Alimentares Usados
US EPA: *U.S. Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
UR: *Uptake Rate* (Taxa de Absorção)
VCP: Valor de Concentração Perigosa
VLE: Valor Limite de Exposição
VLE-CP: Valor Limite de Exposição por Curto Período

1. Enquadramento Teórico

1.1. Relevância

Atualmente, confirma-se um rápido desenvolvimento da sociedade e por conseguinte um constante crescimento populacional, tendo, como principais consequências, uma ampliação significativa no consumo de energia, bem como, um incremento progressivo do número de automóveis, levando a um aumento significativo no consumo de combustíveis de origem fóssil (Demirbas, 2009).

No entanto, o uso de fontes de energias tradicionais, tais como carvão, petróleo e gás natural, não é viável a longo prazo, uma vez que são não renováveis, têm impactes ambientais significativos, nomeadamente, o seu uso em atividades que produzem quantidades consideráveis de poluentes atmosféricos (por exemplo, gases ácidos, compostos orgânicos voláteis, metais pesados, partículas em suspensão). Logo, cada vez mais se verifica uma aposta crescente em tecnologias capazes de produzir energia a partir de fontes renováveis com o objetivo de optar por um caminho que permita chegar a um setor de energia sustentável (Alipour et al., 2024).

Uma das alternativas apresentadas para mitigar o uso destes combustíveis são os biocombustíveis, os quais podem ser definidos como combustíveis líquidos ou gasosos biodegradáveis derivados de biomassa. Um exemplo deste tipo de combustíveis é o biodiesel, que pode ser gerado a partir de gordura animal ou de óleos vegetais o qual permite a substituição parcial ou total do gasóleo utilizado nos motores dos camiões, tratores e automóveis, bem como em tecnologias capazes de geração de energia e calor (Decreto-Lei 39/2018 de 11 de junho). Porém a sustentabilidade deste tipo de combustível é dependente do tipo de matéria-prima utilizada e dos métodos utilizados no seu cultivo e produção (Singh et al., 2024).

Apesar de ser considerado uma alternativa favorável, ainda se verifica a existência de problemas associados à produção de biodiesel, principalmente, na necessidade, constante, de executar o controlo regular da quantidade e do tipo de emissões geradas (como por exemplo os odores), uma vez que estas podem representar um perigo para a saúde humana, bem como, para o ambiente (Demirbas, 2009). Porém, realizar tal monitorização não é uma tarefa simples, dado que os impactos das emissões nas áreas circundantes dependem de diferentes fatores, tais como, a quantidade e a concentração do poluente emitido, a distância do local de emissão à zona de medição, as condições meteorológicas a topografia, podendo igualmente depender da sensibilidade e da tolerância da vizinhança (Conti et al., 2020).

Tendo em conta a perigosidade dos riscos associados a exposição a este tipo de emissões, cada vez mais, verifica-se a necessidade de sensibilizar a população para os diferentes tipos de poluição

existentes e os seus respetivos efeitos (Conti et al., 2020). Exemplo de um destes poluentes são os odores, que normalmente conduz ao “tipo de cheiro” emitido, porém, podem vir a representar um perigo real para a saúde humana, dado que, geralmente, se verifica na sua constituição a presença de compostos que apresentem potencial para provocar poluição ambiental, bem como, dependendo da exposição, podem ser responsáveis pela formação de impactos negativos para a vizinhança da fonte de emissão (Polvara et al., 2021).

Nesse sentido, a presente dissertação pretende avaliar a poluição odorífera de diferentes fontes de uma instalação de uma empresa produtora de biodiesel avançado, a MainBio SA.

1.2. Objetivos

Para a sua execução, esta dissertação apresenta como principais objetivos:

- Identificar os compostos odoríferos associados à unidade de produção de biodiesel da MainBio SA.;
- Identificar e caracterizar as fontes e/ou etapas geradoras de emissões difusas;
- Quantificação e monitorização de odores das emissões difusas;
- Aplicação de novos conceitos/técnicas na área de gestão de odores;

1.3. Estrutura

A estrutura da presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos principais.

No capítulo 1, apresenta-se a relevância do projeto, os objetivos do trabalho, bem como, a sua estrutura organizacional.

No capítulo 2, é efetuada uma pequena resenha histórica sobre o biodiesel avançado, seguido da caracterização dos principais pontos de geração de emissões neste tipo de produção e, finalmente, foram abordados os problemas associados aos odores. Além disso, é apresentado o estado de arte, no qual foi realizada uma revisão bibliográfica da variabilidade de técnicas existentes para o controlo/redução de odores.

No capítulo 3, apresenta-se a empresa, mais concretamente a área em que se insere, o tipo de processo de produção adotado e os principais materiais e métodos utilizados.

No capítulo 4, é apresentada a proposta adotada no controlo/redução dos odores realizada por uma empresa externa, identificando os métodos e materiais utilizados e explicados os procedimentos, adotados por esta.

No capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados, obtidos a partir da aplicação do procedimento exposto no capítulo anterior, bem como, a ponderação da necessidade da aplicação de

uma tecnologia capaz de mitigar os efeitos resultantes da exposição a compostos odoríferos. Igualmente, identificam-se quais os pontos que não foram sujeitos a avaliação e/ou limitaram o estudo.

No capítulo 6, apresentam-se as conclusões finais e sugere-se que tipo de trabalhos poderá a ser aplicado no futuro.

2. Introdução

2.1. Biodiesel avançado

O biodiesel apresenta-se como uma boa alternativa aos combustíveis fósseis, uma vez que apresenta grandes vantagens, como permitir a obtenção de bons rendimentos de produção elétrica a partir da sua queima, quase idênticos aos combustíveis fósseis, e uma redução nas emissões (Singh et al., 2024).

Estas vantagens, conduziram a que, nos anos 90, se começasse a notar a adoção dos primeiros métodos de produção de biodiesel, na Europa. Atualmente o biodiesel já é produzido em vários países como a Alemanha, França, Argentina, Estados Unidos, Malásia, França e Itália. Na Figura 1, é possível observar a evolução da produção de biodiesel na Europa, de 1998 até 2016 (Roza et al., 2010):

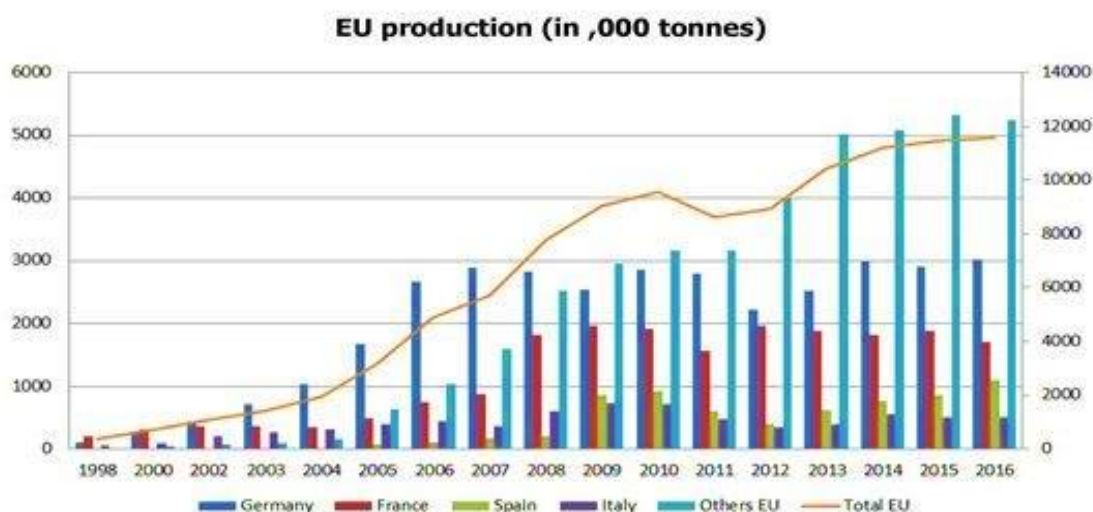


Figura 1- Evolução da Produção de Biodiesel na Europa de 1998 até 2016

Fonte: European Biodiesel Board: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>

O biodiesel avançado consiste, como explicito na diretiva europeia *Renewable Energy Directive* (Diretiva EU/2023/2413, RED II), num biocombustível capaz de ser gerado a partir de gordura animal ou de óleos vegetais, recorrendo às reações demonstradas no Anexo A (Figuras A.1 e A.2), especificados no Artigo 2.º pontos 32 e 34 do Anexo IX da RED II, que visa a substituição parcial ou total do gasóleo usado no setor dos transportes, bem como em tecnologias capazes de geração de energia e calor.

Na Tabela 1, encontram-se as propriedades físico químicas, utilizadas por este tipo de empresas, na produção de biodiesel, seguindo as diretrizes especificadas na norma EN 14214: “Produtos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para utilização em motores diesel e aplicações de aquecimento”:

*Tabela 1- Parâmetros de qualidade do biodiesel, adotados pelas empresas produtoras de biodiesel
Fonte: (Gonçalves, 2022)*

Parâmetro	Unidade	Norma EN14214
Teor em Ésteres	% m/m	> 96,5
Densidade a 15°C	kg/l	0,860-0,900
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,50-5,00
Flash point	°C	> 101
Teor de Enxofre	mg/kg	< 10
Resíduo de Carbono (em 10% destilação)	% m/m	< 0,30
Teor em Cinzas Sulfatadas	% m/m	< 0,02
Teor em Água	mg/kg	< 500
Corrosão lamina de cobre		Classe 1
Estabilidade Oxidativa	h	> 8,0
Índice de Acidez	mg KOH/g	< 0,50
Índice de Iodo	g iodo/100g	< 120
C 18:3/ Ácido linoleico	% m/m	< 12
Teor em Ésteres metílicos polinsaturados	% m/m	< 1,0
Teor em Metanol	% m/m	< 0,20
Teor em Glicerol livre	% m/m	< 0,02
Teor em Monoglicerídeos	% m/m	< 0,70
Teor em Monoglicerídeos saturados	mg/l	> 70
Teor em Diglicerídeos	% m/m	< 0,20
Teor em Triglicerídeos	% m/m	< 0,20
Teor em Glicerol total	% m/m	< 0,25
Teor de Metais grupo I (Na+K)	mg/kg	< 5,0
Teor de Metais grupo I (Ca+Mg)	mg/kg	< 5,0
Teor em Fosforo	mg/kg	< 4,0
Número de Cetano		> 51
Contaminação total	mg/kg	< 24
Ponto de Turvação	°C	> -3
CFPP	°C	> -10

Apesar de se observar uma redução significativa nas emissões, comparativamente as emissões do diesel convencional, as emissões ao longo processo de produção não podem ser desprezadas, logo, é necessário realizar a sua constante monitorização (Roza & Freitas, 2010; EBB, 2008).

2.2. Emissões na produção de biodiesel

De forma a ser possível proceder à caracterização das emissões da indústria de produção de biodiesel, é necessário ter em conta o seu ciclo de vida, uma vez que todas as fases da sua produção, exemplificadas na Figura 2 (a fase agrícola, fase fabril, fase de mistura e fase final) podem representar impactos ambientais (Roza & Freitas, 2010):

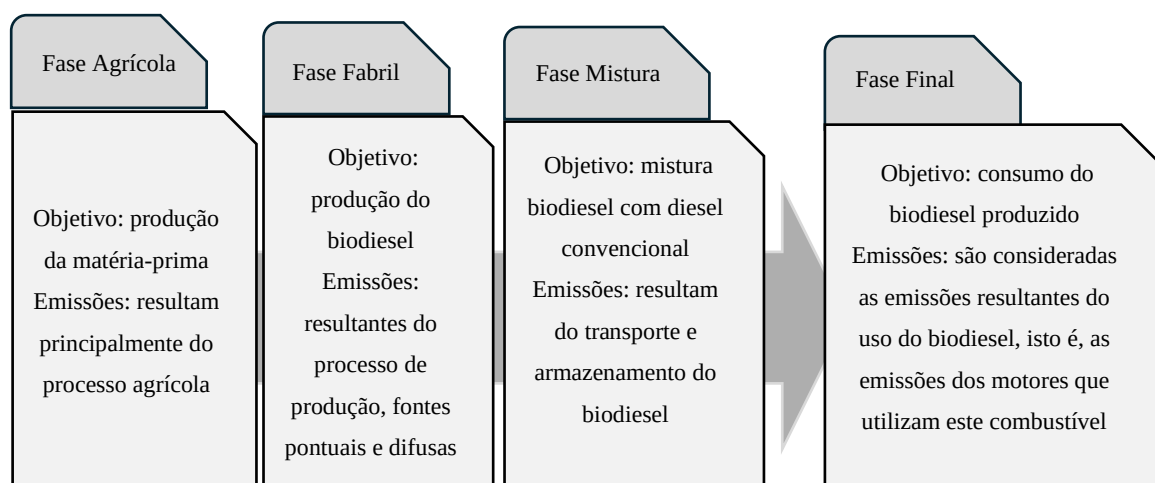


Figura 2- Fluxograma generalizado do ciclo produtivo do biodiesel

Neste trabalho, apenas se teve em conta as emissões resultantes da fase fabril as emissões resultantes da carga e descarga de camiões da fase de mistura, uma vez que o objetivo é a aplicação de técnicas de mitigação de emissões na fase de produção.

Em empresas de biodiesel, na fase fabril, são consideradas, principalmente, dois tipos de fontes de emissão, que podem ser divididas em duas categorias que se encontram definidas no Decreto-Lei 39/2018 de 11 de junho, como:

Fonte difusa- “emissão que não é feita através de uma chaminé, incluindo as fugas e as emissões não confinadas para o ambiente exterior, através de janelas, portas e aberturas afins, bem como de válvulas e empanques”;

Fonte pontual-, “ponto de origem de uma emissão efetuada de forma confinada através de uma chaminé”.

Geralmente, nestas emissões existem fatores que podem conduzir à formação de odores incomodativos para a população envolvente ao local da fonte de emissão, como por exemplo (Odournet, 2024):

- Constituição da matéria-prima utilizada
- Método utilizado na manipulação e armazenamento de produtos químicos (matérias-primas, reagentes utilizados, subprodutos e produtos final, entre outros)

2.3. Odores

O odor consiste na consequência sentida (captada pelo nosso olfato) resultante da exposição a uma mistura de compostos mais ou menos voláteis que se encontram presentes na vida quotidiana, provenientes de origem natural ou antropogénica (Brancher, 2017). É importante apontar que esta definição não tem em conta a sua agradabilidade e apenas tem em consideração se o mesmo existe. Como definido na norma europeia EN 13725:2022: “Determinação da concentração de odores por olfatometria dinâmica”, pode considerar-se como odor qualquer composto capaz de provocar uma sensação, sentida através do órgão olfativo, ao cheirar certas substâncias (European Committee for Standardization, 2022).

Geralmente, os odores são provenientes de várias espécies químicas voláteis, sendo as mais comuns os compostos de azoto, de enxofre e compostos orgânicos voláteis – COVs (Cunha, 2021). Na Tabela 2, estão apresentados exemplos dos vários limiares de deteção, isto é, valores de concentração a partir do qual é possível a deteção do odor por parte do sistema olfativo, para as principais espécies de compostos odoríferos:

*Tabela 2- Características dos principais compostos odoríferos provenientes de processos industriais
Adaptado: (Belli et al., 2015)*

Classe de composto	Composto	Fórmula química	Limite de deteção (ppm)	Característica do odor
Azotados	Amoníaco	NH ₃	500 - 37000	Picante e irritante
	Etilamina	C ₂ H ₅ NH ₂	50,0 - 830,0	Peixe em decomposição
	Metilamina	CH ₃ NH ₂	2,1	Peixe em decomposição
Sulfurados	Sulfureto de hidrogénio	H ₂ S	4,50	Ovos podres
	Metilmercaptano	CH ₃ SH	0,0002 - 19,40	Forte de alho
	Dissulfureto de carbono	CS ₂	11,0 - 32,0	Ovos podres
Aldeídos	Formaldeído	CH ₂ O	0,033 - 1,120	Ocre, sufocante
	Acetaldeído	CH ₃ COH	0,04 - 1,8	Odor frutífero
Ácidos	Acético	CH ₃ COOH	0,025 - 6,5	Vinagre
	Butírico	C ₂ H ₇ COOH	0,0004 - 3,0	Manteiga
Álcoois e Fenóis	Etanol	C ₂ H ₅ OH	0,200	Odor álcool
	Butanol	C ₄ H ₉ OH	0,006 - 0,13	Odor álcool
	Fenol	C ₆ H ₅ OH	0,0002 - 0,004	Odor doce
	Metanol	CH ₃ OH	4,2 - 5960 (AIHA, 1989)	Odor álcool
Aromáticos	Tolueno	C ₈ H ₁₀	0,16	Odor característico
	Xileno	C ₇ H ₈	0,851	Odor doce

O processo de percepção odorífera inicia-se no momento da exposição (contacto com a pessoa), a um estímulo fisiológico (odor) e a sua posterior interpretação neurológica (sensação provocada) resultante deste contacto (Conti et al., 2020). Contudo, caracterizar a sensação é um processo complexo, uma vez que, normalmente, a mesma é muitas vezes subjetiva. O mesmo odor para algumas pessoas é agradável e causa uma sensação de bem-estar, porém, para outras pessoas, esse mesmo odor pode causar uma sensação desconfortável (Brancher, 2017).

O que leva a que muitos autores considerem que a sensação olfativa é individualizada (Fortunato, 2022; McGinley et al., 2000; Schirmer & Oliveira, 2010). Na Tabela 3, estão apresentados alguns fatores individuais que podem influenciar a sensibilidade ao incômodo de odores:

*Tabela 3- Fatores que afetam a sensibilidade ao incômodo de odores
Adaptado: (Brancher, 2017)*

Fator	Descrição
Idade	A probabilidade de sentir as emissões de odor diminui com a idade
Ansiedade	Indivíduos que sentem ansiedade quando expostos a odores, por relacioná-los a riscos de saúde, têm uma maior probabilidade de sentir odores
Dependência econômica	Indivíduos com interesse econômico na atividade associada à fonte de odor estão menos propensos à sensação odorífera
Histórico de exposição	A sensibilidade aos odores aumenta em pessoas com histórico de exposição
Estado de saúde	No mesmo nível de exposição, indivíduos com problemas de saúde têm uma maior probabilidade de sentir a presença de odores do que pessoas mais saudáveis
Personalidade	Indivíduos que acreditam ter controle sobre o ambiente em que vivem estão mais propensos a sentir compostos odoríferos, em algumas circunstâncias
Satisfação residencial	Quanto mais um indivíduo está satisfeito com a sua situação residencial, menor a probabilidade de sentir os odores

De modo a facilitar o processo caracterização de um odor, a sensação produzida pode ser categorizada mediante três características: o carácter ou qualidade, a intensidade e o carácter hedónico (Fortunato, 2022).

2.3.1. Características dos odores

O “caráter” ou “qualidade” de um odor consiste numa avaliação com base numa escala nominal, capaz de descrever/caracterizar qualitativamente o odor percebido, possibilitando assim uma diferenciação entre odores que possuam a mesma intensidade (Mendes, 2012). Neste tipo de classificação, é normalmente utilizada a “roda dos odores” (Figura 3), na qual estão agrupadas oito categorias diferentes de odores encontradas no nosso quotidiano: químico, medicinal, floral, frutífero, vegetal, terra, ofensivo e peixe (Cunha, 2021; McGinley et al., 2014).

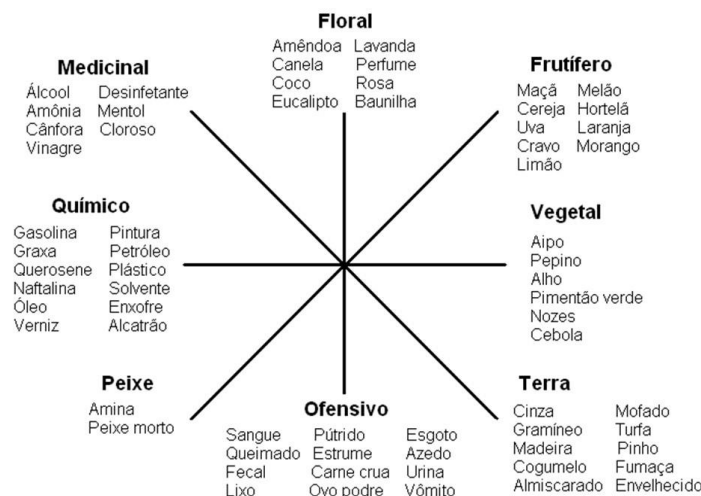


Figura 3- Roda dos odores
Fonte: (McGinley et al., 2014)

Por sua vez, a intensidade do odor, como consta na sua definição, constitui a característica capaz de definir a “capacidade de percepção de um indivíduo”, isto é, permite avaliar a magnitude do odor ou da extensão do estímulo causador da sensação odorífera (Schirmer & Oliveira, 2010). Esta característica permite, igualmente, distinguir/identificar dentro da mesma gama de compostos odoríferos, compostos iguais que apresentem intensidades diferentes (Brancher, 2017). Na Tabela 4 encontra-se representada a escala de intensidade de odores, definida pela norma alemã VDI 3940:2006:

Tabela 4- Escala de intensidade de odor
Fonte: Norma VDI 3940:2006

Pontuação	Descrição
0	Ausência de odor
1	Odor muito fraco
2	Odor fraco
3	Odor distinto
4	Odor forte
5	Odor muito forte
6	Odor ofensivo

Na lei de Weber-Fechner, equação (1), encontra-se traduzida a relação logarítmica existente entre a grandeza do próprio odor com o aumento/diminuição da concentração do mesmo (McGinley et al., 2000; Mendes, 2012).

$$I = k_W * \log \frac{c_{od}}{c_0} + const \quad 1$$

Sendo, I , a intensidade; k_W , o coeficiente de Weber-Fechner (obtido através do declive da respetiva função); c_{od} , a concentração de odor; c_0 , o limiar de deteção de odor (é 1 uo_E/ Nm³), e finalmente, $const$, uma constante, por definição igual a 0,5.

Na Figura 4, encontra-se a representação gráfica da relação logarítmica existente entre a intensidade e as concentrações de odorantes (mg/m³).

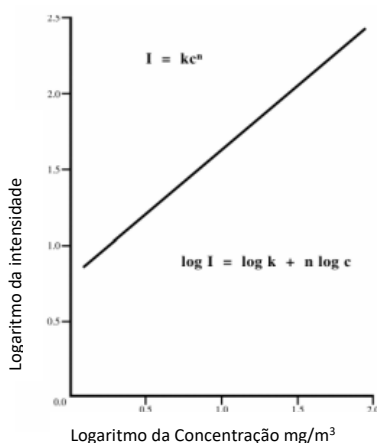


Figura 4- Representação gráfica da relação entre a concentração e a intensidade.
Adaptado: (McGinley et al., 2000)

Finalmente, a ofensividade ou carácter hedónico de um odor consiste na medida responsável por avaliar se um odor é agradável ou desagradável, para um dado valor de concentração. Porém quantificar o tom hedónico não é fácil, uma vez que como explicado anteriormente, a sensação provocada pelos odores varia consoante a sensibilidade, as experiências de cada indivíduo (Bokowa, 2021).

De modo a facilitar a compreensão deste tipo de característica, foram então desenvolvidos métodos aptos a traduzir, de forma qualitativa, a sensação provocada pela exposição a determinado composto odorífero. Destes métodos destacam-se a “escala de medição de tom hedónico” e o método da escala dos 21 pontos, apresentado na Tabela 5 e Figura 5, respetivamente, os quais, como referido anteriormente, atribuem um valor numérico capaz de representar a agradabilidade/desagradabilidade de um odor (McGinley et al., 2014).

Tabela 5- Escala de medição de tom hedônico
Fonte: (Roza & Freitas, 2010)

+4	Muito agradável
+3	Agradável
+2	Moderadamente agradável
+1	Ligeiramente agradável
0	Odor neutro/sem odor
-1	Ligeiramente desagradável
-2	Moderadamente desagradável
-3	Desagradável
-4	Muito desagradável

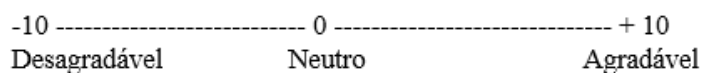


Figura 5- Escala dos 21 Pontos.
Fonte: (McGinley et al., 2014)

Outro método desenvolvido, no sentido de quantificar a ofensividade provocada pela exposição a um odor, são os fatores FIDOL (frequência, intensidade, duração, ofensividade e localização/recetor), apresentados na Tabela 6. Estes permitem a compreensão mais complexa comparativamente aos métodos de escala (Schirmer & Oliveira, 2010).

Tabela 6- Fatores que influenciam a ofensividade de um odor.
Adaptado: (SEPA, 2010)

Frequência	Frequência de ocorrência da exposição
Intensidade	Intensidade do odor percebido
Duração	Duração de um evento de odor particular ou do tempo de exposição
Ofensividade	Agradabilidade do odor a uma dada intensidade
Localização	Localização da fonte. Fator importante devido à tipologia dos recetores (áreas de recreio, áreas sensíveis, etc.) e meteorologia.

2.3.2. Efeitos para saúde humana

Como referido anteriormente, com o aumento gradual da preocupação associada a poluição atmosférica, cada vez mais se verificam esforços no sentido de mitigar os seus efeitos nefastos. Nesse

sentido, é possível observar um aumento na sensibilidade da população para o perigo dos odores, bem como a aplicação de medidas de prevenção e atuação (Fernandes et al., 2015).

Os efeitos associados às exposições de odores são muitas vezes relacionados ao aparecimento de vários problemas relacionados com a saúde humana, uma vez que já foi comprovado que a exposição em curto períodos de tempos pode gerar problemas, tais como: náuseas, irritações, insónias, stress e principalmente problemas respiratórios, podendo chegar, em alguns casos, quando exposto a longos períodos, à ocorrência de doenças graves (Shusterman, 1992).

A título de exemplo, na Tabela 7, encontram-se os principais efeitos para a saúde dos trabalhadores, resultante da continua exposição a sulfureto de hidrogénio (H₂S), um dos principais compostos responsável pela existência de odores (Antunes & Mano, 2004).

Tabela 7- Principais efeitos para a saúde dos trabalhadores associado a presença de H₂S
Fonte: (Antunes & Mano, 2004)

Concentração de H₂S (ppmv)	Efeitos sentido nos seres humanos
0,1	Odor detetável
3	Odor ofensivo
10	Dor de cabeça, náusea, garganta e olhos irritados
50	Danos nos olhos
100	Perda a de olfato, 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

É de notar que, a questão associada ao controlo de odores não detém unicamente preocupações tendo em conta a saúde humana, uma vez que estes podem dar origem a efeitos adversos em outras áreas. É possível verificar alguns exemplos deste facto na área da economia, dado que a presença de odores desagradáveis influencia o valor económico dos terrenos, do turismo, entre outros (Sucker et al., 2009).

Consequentemente, há preocupação associada aos impactos dos compostos odoríferos na sociedade e no ambiente. Nesse sentido, foram surgindo abordagens, tanto na Europa como no resto do mundo, de como avaliar os odores no contexto legal (Settimo & Avino, 2024).

2.3.3. Enquadramento legal

De um modo geral, em certas legislações definiram-se limites capazes de prevenir e mitigar os efeitos nefastos que os odores representam, tais como (ISU, 2004^a; USEPA, 2004):

“Limiar de odor” ou Limiar de deteção”: representa a concentração mínima a que um composto odorífero pode ser percecionado, isto é, corresponde ao valor de concentração que um odor deve apresentar de modo que seja observada uma reação (em pelo menos 50% das vezes) por parte do painel de teste, inicialmente realizado por animais e, posteriormente, por humanos, perante a exposição ao odor.

“Valores-limite de concentração máxima”: traduz o valor a que os trabalhadores podem ser expostos durante a sua atividade profissional, sem que se note interferência na saúde humana e efeitos no ambiente envolvente.

“Unidade de odor (ou_Em³)”: unidades de fluxo de odor registadas por metro cúbico de ar, ou seja, consiste na unidade da concentração limite de deteção de odor na amostra.

Similarmente, verifica-se a utilização comum dos fatores FIDOL para determinar a probabilidade de incómodo causado por odores na área. Porém, os critérios de avaliação relacionados com os odores têm tendência a variar bastante de legislação para legislação (Brancher & Lisboa, 2014).

Ao contrário do que se verifica nas legislações ambientais da maior parte dos tipos de poluentes atmosféricos, para os odores, esta tende a ser mais variada. Isto acontece, principalmente, devido a subjetividade dos odores, o que leva a que, para o mesmo composto odorífero, se verifique a existência de legislações que não possuam qualquer informação até ao detalhe extenso e rígido de valores limite (Brancher et al., 2017).

Em Portugal, existe pouca ou quase nenhuma referência ao tema de odores, o que dificulta a adoção de medidas preventivas e mitigadoras dos efeitos prejudiciais provocado pela única/contínua exposição odorífera. No entanto, existe uma lei, que visa a prevenção e controlo das emissões industriais da poluição atmosférica, o Decreto-Lei n.º 127/2013 - Diário da República n.º 167/2013, Série I de 2013-08-30, o qual estabelece “o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, bem como as regras destinadas a evitar e ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos”.

Na Europa, já foram propostas leis, normas e diretivas, capazes de permitirem proceder ao controlo e redução da emissão destes compostos para atmosfera, e, por conseguinte, limitar a exposições aos odores. Destacam-se as seguintes:

- EN 13725:2022 Emissões de fontes estacionárias- “Determinação da concentração de odores por olfatometria dinâmica e taxa de emissão de odores”

- EN 16841:2016 Ar ambiente – “Determinação do odor no ar ambiente através de inspeção no terreno”

Na norma europeia EN 13725:2022, encontra-se definido como odor, qualquer composto que seja detetado por pelo menos 50% do painel de participantes num teste de odor. Igualmente, são estabelecidos todos os procedimentos, bem como, explicadas as condicionantes à formação do painel. Finalmente, propõe a Unidade Europeia do Odor (ou_E/m^3) como unidade de referência. No entanto, os resultados garantidos por este método, não permitem obter uma estimativa real da exposição a compostos odoríferos, dado que apresentam uma incerteza elevada. Esta técnica não é capaz de transmitir o desconforto sentido, por parte da população, nem permitir a perceção do tipo de incómodo no momento da medição (Capelli et al., 2013).

Por sua vez, a norma europeia a EN 16841:2016, estabelece os métodos utilizados na avaliação do impacto dos odores no recetor (população envolvente a fonte de emissão). Embora eficazes, verifica-se, que estas investigações ainda apresentam algumas desvantagens dado que, são muito delongadas e apresentam custos elevados e, da mesma forma que o método apresentado anteriormente, não apresentam qualquer informação relativa ao desconforto do cidadão, em tempo real (Munir, 2018).

É importante igualmente referir que as normas europeias são baseadas numa abordagem preventiva (Brancher et al., 2017), isto é, adotam soluções capazes de atuar na fonte do problema e limitar as emissões, com recurso à aplicação de uma avaliação sensorial olfatométrica-técnica. Como tal, recorre à utilização de um instrumento, o olfatómetro, para avaliar a resposta de um grupo de avaliadores a um odor em diferentes níveis de concentração, normalmente expressos em ou_E/m^3 (Settimo & Avino, 2024).

Na Tabela 8, encontra-se um levantamento das diferentes legislações no mundo, e caso exista, o respetivo limite de deteção de odores.

*Tabela 8- Levantamento do limiar de concentrações de odor no mundo
Adaptado: (Brancher et al., 2017)*

Jurisdicção	Limiar de concentração de odores (oue/m³)	Tempo medio de exposição	Âmbito de implementação	Referência
Dinamarca	5-10	1 min	Indústria	(DEPA, 2002a)
	5	1 h	Atividade Agrícola	(DEPA, 2009)
	15		Propriedade individual	(DEPA, 2009)
França	5	1 h	Instalações de compostagem, existentes	JORF (2008)
	5	1 h	Instalações de compostagem, novas	JORF (2003)
Holanda	1,5	1 h	Área Residencial	VROM (2007)
	3,5		Área industrial	
Espanha	3	1 h	Mais ofensivo	DMAV (2005)
	5	1 h	Ofensividade média	
	7	1 h	Menos ofensivo	
UK	1,5	1 h	Mais ofensivo	EA (2011)
	3	1 h	Ofensividade média	
	6	1 h	Menos ofensivo	
China (Hong Kong)	5	5 s	Medido no recetor mais próximo	EPD (2016)
Canada (Manitoba)	2	3 min	Área Residencial	Manitoba Conservation (2006)
	7	3 min	Área Industrial	

2.4. Importância do controlo dos odores

No sentido de mitigar os efeitos provocados pelos odores foram então desenvolvidas técnicas de medição, que possuem como principal objetivo a caracterização do composto odorífero analisado, permitindo assim a avaliação do impacto, bem como a possível associação a determinado processo ou fonte, e posteriormente, caso se chegue a uma solução, a aplicação de medidas preventivas ou mitigadores desses efeitos (Bokowa, 2021).

No entanto, as questões relacionadas com as medições resultantes da exposição odorífera são muito complexas, uma vez que o principal desafio é a definição da sua área de impacto, a qual depende de muitas variáveis, tais como, a quantidade de odores emitidos pela fonte de emissão; a distância do ponto de medição à fonte, as condições meteorológicas, a topografia, para além de ter em conta a sensibilidade e tolerância da vizinhança (Conti et al., 2020). Similarmente, existe ainda a questão de existir uma extrema variabilidade nas espécies de compostos odoríferos (Nicolay, 2006).

Tendo em consideração a complexidade deste desafio, o segredo para o sucesso, neste tipo de avaliação, consiste na aplicação transparente e objetiva de uma estratégia, capaz de englobar a

utilização de métodos preditivos e observacionais/empíricos, de forma a ser possível a percepção do tipo de impacto que os odores proporcionam (Bull, 2014).

2.4.1. Avaliação da incomodidade dos odores

Habitualmente, as técnicas de avaliação do incómodo, visam perceber, o impacto que compostos odoríferos podem representar. Estas técnicas, no geral, apresentam como principais objetivos: permitir a previsão do impacto do odor (no perímetro circundante a fonte de emissão), medir o potencial de incómodo e a intensidade de um odor; identificar as consequências resultantes da exposição (Mendes, 2012). Além disto, é ainda possível utilizar a modelação, juntamente com as informações provenientes das técnicas de medição de odores, com vista a se estabelecer uma regulamentação para a área em estudo (Nicell, 2009).

Na Tabela 9, estão representadas as respetivas abordagens e ferramentas utilizadas pelos métodos Preditivos e Observacional/Empírico.

Tabela 9- Métodos utilizados na avaliação do impacto dos odores
Fonte: (Almeida, 2018) adaptado: (Brancher, et al., 2017) (Bull, 2014)

Método	Abordagem	Ferramentas
Preditivo	Modelação	Modelação da dispersão atmosférica através de modelos (ex.: AERMOD, CALPUFF...) Ferramentas CFD
	Semi-quantitativo	Modelos de investigação, Tabelas de consulta, Nomograma
	Qualitativo	Avaliações baseadas no risco utilizando o conceito fonte percurso-recetor
Observacional/ Empírico	Monitorização do odor em ar ambiente	Testes <i>Sniff</i> Olfatometria de campo Métodos do penacho e da grelha
		Análise Sensorial
		Análise de compostos
		Análise de COVs
	Participação ativa da comunidade como avaliador	Análise Sensorio-Instrumental “Narizes eletrónicos”
		Diários de odor Inquéritos à comunidade
	Participação passiva da comunidade como avaliador	Análise das reclamações

2.4.1.1. Métodos preditivos

Os métodos preditivos, como o nome infere, consiste em um método gerado a partir da adoção de técnicas de previsão. Ou seja, estes métodos permitem formular uma ideia da melhor tomada de decisão, consoante o cenário inserido, de acordo com as necessidades de quem o aplica (Brancher, 2017). Como se pode verificar na Tabela 9, estes métodos podem ser classificados, de acordo com a sua abordagem em três categorias: a modelação, ferramentas qualitativas e semi-quantitativas (Bockreis & Steinberg, 2005).

A modelação consiste na aplicação de ferramentas previamente desenvolvidas que possibilitem, neste caso, proceder à simulação da dispersão atmosférica dos odores. Tendo como principal função permitir determinar os fatores de emissão, prever a dispersão da concentração dos odores ou calcular a frequência de vezes que é excedida uma dada concentração (Almeida, 2018). Porém, é indispensável ter em consideração os dados relativos à meteorologia do local, topografia e taxa de emissão (Mendes, 2012).

A ferramenta qualitativa, por sua vez, consiste num instrumento capaz de permitir representar, qualitativamente, o risco global de determinada atividade, isto é, recorrendo à utilização de vários fatores, é possível representar o risco associados a probabilidade de dado evento ocorrer. Na avaliação de compostos odoríferos, como se verifica na Tabela 10, aplica-se o conceito fonte-percursor-recetor, ou seja, neste caso, esta ferramenta assume que, a probabilidade representa o nível de exposição e o risco (consequência), remete para o efeito provocado no recetor (Bull, 2014).

*Tabela 10- Relação entre o risco de exposição a odor e a sensibilidade do odor e a sensibilidade do recetor
Adaptado de (Bull, 2014)*

RISCO DE EXPOSIÇÃO A ODOR	SENSIBILIDADE DO RECETOR		
	Baixo	Médio	Alto
Nível de exposição ao odor elevado	Efeito pouco adverso	Efeito moderadamente adverso	Efeito significativamente adverso
Nível de exposição ao odor Médio	Efeito negligenciável	Efeito pouco adverso	Efeito moderadamente adverso
Nível de exposição ao odor Baixo	Efeito negligenciável	Efeito negligenciável	Efeito pouco adverso
Nível de exposição ao odor Insignificante	Efeito negligenciável	Efeito negligenciável	Efeito negligenciável

Finalmente, existem as ferramentas semi-quantitativas, que possibilitam realizar previsões, baseando-se na aplicação de modelos e tabelas de consulta, e tendo como indicador, as concentrações de odor consideradas previamente (Brancher et al., 2016).

Geralmente, o instrumento mais utilizado é a modelação, uma vez que demonstra uma maior amplitude nas áreas de aplicação, dado que requer um período temporal mais curto para a sua execução, e apresenta custos inferiores, comparativamente às outras ferramentas (Ranzato et al., 2012).

2.4.1.2. Métodos Observacionais/ Empíricos

Nos métodos observacionais/empíricos, existem três categorias de procedimentos distintos, de carácter sensorial, analítico e eletrónico (Fortunato, 2022). Estes processos são aplicados em simultâneo, de maneira que seja possível alcançar a melhor resposta possível, mais aproximada da realidade, das consequências provocadas pela exposição aos odores (Bockreis & Steinberg, 2005).

Os métodos sensoriais permitem proceder à análise do odor e dos respetivos efeitos com base na avaliação proposta por um painel de júris previamente selecionados e treinados. São normalmente os métodos mais utilizados, uma vez que são os que melhor dão resposta aos tipos de efeitos que determinado composto odorífero representa. Exemplo deste método é a olfatometria (Cunha, 2021). A olfatometria, apresentada na norma europeia UNE-EN 13725 (“Qualidade do ar - Determinação da concentração de odores por olfatometria dinâmica”), consiste no processo padrão utilizado na medição das concentrações de odor emitidos na fonte, no qual é realizada uma análise sensorial, aplicada a um grupo de avaliadores devidamente treinados, de modo a ser possível avaliar o estímulo olfativo, resultante da exposição ao composto odorífero (Izquierdo et al., 2019).

Este método, recorre a utilização de um olfatómetro (exemplo na

Figura 6), um aparelho capaz de enviar uma quantidade, de concentração conhecida, do composto volátil, diluída em ar puro, para o painel de avaliadores (VDI, 1992).



Figura 6- Exemplo de um olfatómetro

Fonte: <https://www.olfasense.com/pt-pt/equipamentos/olfatometro-to9-evolution/>

Porém este método apresenta algumas desvantagens, dado que consiste num método qualitativo, ou seja, comparativamente aos métodos analíticos a sua reprodutibilidade é baixa, uma vez que, este método depende da subjetividade da perceção humana ao carácter do odor. Pelo que, durante a aplicação deste método, é imprescindível a utilização de uma tecnologia apta a reconhecer odores ou capaz de fazer a distinção entre diferentes odores (métodos analíticos), sendo, igualmente necessário, ter em conta a informação meteorológica e geográfica do local avaliado e a sensibilidade da população e do ecossistema da vizinhança (Conti et al., 2020).

Os métodos analíticos baseiam-se na medição da concentração dos compostos odoríferos presentes numa amostra de ar, apresentando-se como o método mais adequado, aquando da necessidade de ter conhecimento da constituição química do odor. Alguns exemplos destas tecnologias são a cromatografia gasosa acoplada à deteção por espectrometria de massa (GC-MS), adsorção, absorção entre outros (Izquierdo et al., 2019).

É importante, igualmente, referir que estes métodos, apesar de apresentar aspetos bastante positivos, contrariamente aos métodos sensoriais, perdem a ligação com a sensibilidade humana. Pelo que, será necessário aplicar, simultaneamente, uma tecnologia capaz de ter em consideração este ponto, uma vez que, é imposto pela lei (Mendes, 2012).

Finalmente, os métodos eletrónicos, consistem nos sistemas que recorrem à utilização do nariz eletrónico (*eletronic nose*). Este aparelho, apresenta como principal função, atuar de forma semelhante ao sistema olfativo, ou seja, similarmente, ao que acontece nos métodos sensoriais. Após obter a análise, esta é comparada com as informações existentes numa base de dados e, finalmente, classificada (Lisboa et al., 2006).

2.5. Tecnologias de redução e controlo dos odores

Face ao exposto na secção anterior é de extrema importância, a constante monitorização e controlo do tipo e da quantidade de emissões resultante de processos industriais. Assim sendo, numa primeira instância, é aplicada uma abordagem preventiva, tal como, a substituição da matéria-prima utilizada, alterações no processo de produção, modificação e/ou implementação de instrumentos de controlo de fugas (Brancher et al., 2017).

No entanto, nem sempre se verifica com estas remodelações a eliminação, na sua totalidade, das emissões dos compostos. Pelo que, durante esta aplicação, é indispensável, recorrer-se a tecnologias capazes de mitigar os efeitos causados por estas emissões (Nevers, 1995). Deste modo, durante este tipo de controlo, é imprescindível que sejam aplicadas diferentes abordagens de controlo/redução. Isto é, são estudados métodos capazes de atuar ao nível da fonte de emissão (controlo/redução do

valor de emissões), durante o percurso (controlo da dispersão) e no recetor (controlo de perceção) (Rudolph, 2015).

Geralmente, no âmbito dos métodos de desodorização, recorre-se a um processo munido de abordagens variadas. Dentro destas, são principalmente aplicadas, tecnologias de tratamento de fim de linha, dado que, permitem uma redução mais eficaz nas emissões, embora, apresentem custo de operação e manutenção mais elevados (Estrada et al., 2013). Porém, é de notar que, apenas se recorre ao uso destes métodos quando a prevenção e o controlo da dispersão não apresentam capacidade para negar os efeitos das emissões na envolvente da instalação (Rudolph, 2015).

2.5.1. Controlo e redução na dispersão

O controlo e redução na dispersão é baseado na aplicação de diferentes alternativas de otimização da dispersão de compostos odoríferos, de modo a promover a melhor dispersão de odores possível, antes que estes sejam sentidos pela população (Rudolph, 2015).

Estas alternativas, apresentam como principais características ser capazes de amplificar/reduzir a velocidade do vento e aumentar a altura de emissão, de forma a promover a deposição de partículas e melhorar a adsorção e absorção dos odores, permitindo desta forma, reduzir o potencial de incómodo dos odores.

De um modo geral, aquando da aplicação deste método, recorre-se a uma infraestrutura indutora de turbulência, tais como barreiras físicas, cortinas arbóreas e quebra ventos (Cowherd et al., 2003).

Igualmente, durante esta aplicação é necessário ter em consideração que as características do terreno, as condições meteorológicas e a localização da fonte de emissão influenciam na dispersão dos odores (Clean Air Strategic Alliance, 2015).

2.5.2. Controlo e redução da perceção

O controlo/redução da perceção de compostos odoríferos, baseia se numa ação temporária, capaz de permitir disfarçar, diminuir e/ou neutralizar a perceção dos odores, por parte da população, recorrendo a utilização de agentes químicos (Rudolph, 2015).

Este método, normalmente aplicado a instalações de pequenas dimensões (Decottignies et al., 2007). Apresenta como principal desafio perceber o limite para qual o agente químico deixa de desempenhar a sua função, isto é, não é mais capaz de reduzir a perceção do odor e, podendo em alguns casos passar a ser a causa do odor ou aumentar a ofensividade, do mesmo (Estrada et al., 2013).

2.5.3. Controlo e redução nas emissões

As tecnologias de tratamento de fim de linha, apesar de, normalmente, apresentarem custos elevados, são a principal tecnologia, utilizada neste contexto, dado que permitem proceder a uma redução/mitigação eficaz dos efeitos associados à exposição de odores (Lebrero et al., 2011). Porém, é importante referir que apenas se procede à implementação destas tecnologias quando se verifica que não é praticável evitar o incómodo de odor recorrendo apenas aos métodos de dispersão e prevenção referidos anteriormente (Rudolph, 2015).

Existe, igualmente, a possibilidade de ser necessário recorrer a tecnologias capazes de promover o controlo na fonte. Isto é, no caso de se verificar uma elevada taxa de emissão, observa-se a obrigatoriedade de conter as emissões antes de se proceder ao seu tratamento. Similarmente, de modo a evitar a transferência de compostos odoríferos para o ambiente, é imprescindível, ter em consideração os fatores que influenciam estas emissões, tais como a temperatura e humidade do local de emissão, velocidade do vento ou a área de impacto. Eventualmente, no caso de se tratar de uma empresa que utiliza matéria-prima capaz de provocar odor, é indispensável, ter-se em atenção a forma como se realiza a receção e envio desses materiais (Almeida, 2018).

Usualmente, as tecnologias de tratamento de emissão são a condensação, os agentes neutralizadores, os sistemas de absorção, adsorção, biológicos e térmicos (Clean Air Strategic Alliance, 2015). Na Tabela 11 encontram-se as vantagens e desvantagens de alguns exemplos destas técnicas de tratamento de emissões.

Tabela 11- Vantagens e desvantagens de alguns exemplos dos processos de tratamento de odores
Adaptado: (Antunes & Mano, 2004) , (EPA, 1994)

Tecnologia	Aplicação	Fatores de custo	Vantagens	Desvantagens
Lavagem química com meio de enchimento	Intensidade dos odores: moderada a elevada; Dimensão da instalação: média a grande	Custos de investimento e O&M moderado	Eficiente e fiável; período de funcionamento longo	Deposição final adequada dos produtos químicos utilizados; elevado consumo químico
Lavagem química com pulverização fina	Intensidade dos odores: moderada a elevada; Dimensão da instalação: média a grande	Custos de investimento mais elevados do que nas torres com meio de enchimento	Consumo químico reduzido	A água para pulverizar, necessita de ser amaciada; <i>larger scrub vessel</i>
Adsorção	Intensidade dos odores: baixa a moderada; Dimensão da instalação: pequena a grande	A relação custos: eficiência depende da frequência com que o agente de adsorção é regenerado ou substituído	Simples; poucas partes móveis	Apenas aplicável a fluxo de ar relativamente diluído; a longevidade do carvão é difícil de prever. Os poluentes são transferidos para uma nova fase ao invés de serem destruídos
Biofiltração	Intensidade dos odores: baixa a moderada; Dimensão da instalação: pequena a grande	Custos de investimento e O&M baixos	Simples; O&M mínimas	Critérios de dimensionamento não estão bem definidos; pode não ser apropriado para odores de intensidade muito forte
Oxidação térmica	Intensidade dos odores: elevada; Dimensão da instalação: grande	Custos de investimento e O&M muito elevados	Eficiente na remoção de odores e compostos orgânicos voláteis	Apenas económico para grandes fluxos de ar e difíceis de tratar em grandes instalações
Condensação	Intensidade dos odores: baixa Dimensão da instalação: grande	Custos de investimento e O&M moderados	Possibilidade de recuperação e reuso de compostos de valor, uma vez que o poluente pode ser condensado e, portanto, separado da fase gasosa	Os poluentes são transferidos para uma nova fase ao invés de serem destruídos
Aplicação de agentes desodorizantes	Intensidade dos odores: baixa a moderada; Dimensão da instalação: pequena a grande	Os custos dependem da dosagem química	Baixos custos de investimento	Eficiência de redução de odores limitada (<50%)

2.6. Melhores técnicas disponíveis

No sentido de promover a melhor implementação possível, é importante ter em atenção, as Melhores Técnicas Disponíveis (MTD), desenvolvidas pela Decisão de Execução da Comissão (UE)

2018/1147, implementada em Portugal pelo Regime de Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (PICP). Como, o nome indica, consistem nas melhores técnicas a serem implementadas de modo a promover a minimização/mitigação dos efeitos, consequentes da exposição odorífera (APA, 2023).

No setor químico, de acordo com o apresentado no *Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector* (BREF CWW), a este tipo de controlo estão associadas as seguintes MTD (EU,2018):

- **MTD 5:** é constituída a MTD referente a monitorização periódica das emissões de emissões de COV para a atmosfera;
- **MTD 6:** Constitui MTD a monitorização periódica das emissões de odores provenientes de fontes relevantes em conformidade com as diretrizes impostas nas normas EN;
- **MTD 20:** Constitui MTD o estabelecimento, a aplicação e a revisão regular, como parte integrante do sistema de gestão ambiental de um plano de gestão de odores (aplicado a fim de evitar e ou, quando não é possível, reduzir as emissões de odores;
- **MTD 21:** constitui MTD o recurso a uma das técnicas indicadas na Tabela 12, ou a uma combinação das mesmas, a fim de evitar e/ou reduzir as emissões de odores provenientes do tratamento de águas residuais

Tabela 12- Técnicas utilizadas a fim de evitar e/ou reduzir emissões atmosféricas, que constituem as MTD 21
Fonte:(EU,2018)

Técnica	Descrição	Aplicabilidade
Minimização dos tempos de residência	Minimização dos tempos de residência das águas residuais e das lamas nos sistemas de recolha e armazenamento, em especial em condições anaeróbias.	Pode ser condicionada nos sistemas de recolha e armazenamento existentes.
Tratamento químico	Utilização de produtos químicos para destruir ou reduzir a formação de compostos odoríferos (por exemplo, oxidação ou precipitação de sulfureto de hidrogénio).	Aplicabilidade geral
Otimização do tratamento aeróbio	Pode compreender: • controlo do teor de oxigénio, • manutenção frequente do sistema de arejamento, • utilização de oxigénio puro, • remoção da espuma dos tanques.	Aplicabilidade geral.
Confinamento	Cobertura ou confinamento das instalações de recolha e tratamento de águas residuais e de lamas, a fim de recolher os efluentes gasosos odoríferos para serem tratados	Aplicabilidade geral
Tratamento a jusante	Pode compreender: • tratamento biológico, • oxidação térmica.	O tratamento biológico circunscreve-se a compostos facilmente hidrossolúveis e facilmente bioelimináveis.

2.7. Estado de arte- Aplicação de técnicas de desodorização

A revisão bibliográfica efetuada teve como objetivo a pesquisa de artigos científico com aplicação de técnicas de desodorização em empresas de produção de biodiesel ou refinarias. Foi efetuada uma pesquisa nas bases de dados *Scopus*, *Science Direct*, *Google Scholar* e a biblioteca da FEUP, com as seguintes palavras-chaves: redução e mitigação de compostos odoríferos, monitorização em empresas de biodiesel, tecnologias de monitorização.

Na Tabela 13, encontram se resumidos os objetivos, métodos de tratamento aplicado e os resultados dos artigos analisados.

Quanto aos objetivos que cada estudo estabelece, Fortunato (2022) procura reduzir as emissões difusas num processo de extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel, recorrendo a aplicação de técnicas de monitorização nas fontes de emissão e no ar ambiente. Inicialmente, o autor explica os métodos utilizados na identificação das diferentes fontes de emissão ao longo da instalação, mais concretamente, recorreu a utilização de aparelhos de medição de campo capazes de avaliar o potencial do local analisado de constituir uma fonte de emissão difusa. Foi utilizado o analisador de COVNM da marca *ppbRAE*, analisador de compostos sulfurados da marca *Jerome 631-X (H₂S)*, analisador de amoníaco, sulfureto de hidrogénio, ácido cianídrico e metilmercaptano da marca *VRAE*, analisador de formaldeído (gamas baixas) da marca *Interscan*. Similarmente, recorrendo a utilização de sondas de medição (localizadas nas imediações das fontes de emissão da empresa analisada), é possível compreender em que medida as operações fabris influenciam a qualidade do ar ambiente. Após a identificação dos locais, o autor, realiza a aplicação de um método de amostragem passiva (aplicação de tubos da marca *Gradko* a cada ponto de emissão difuso com um período de amostragem de 15 dias), com o objetivo de ser possível identificar quais os tipos de compostos presentes nas fontes, responsáveis pela formação de odores. De seguida, com o término do período de amostragem e da recolha dos amostradores, recorrendo a análise por a GC-MS, verifica-se que, os odores os compostos mais presentes são o hexano e o ácido benzoico, inerentes ao processo de extração das oleínas (sendo que os valores obtidos nestas análises são confidenciais). Por sua vez, o resultado das análises específicas foi inconclusivo, Tabela 13. Tal pode justificar-se devido ao facto de estes compostos não existirem ou pela concentração estar abaixo do limite de deteção do equipamento ou por não se ter realizado o período de amostragem apresentado na norma europeia EN 16841:2016 (com duração de pelo menos seis meses, sendo o recomendado um ano). Finalmente, como método de redução procedeu-se ao estudo da aplicabilidade de uma cobertura para o tanque de efluentes, que apesar de eficaz representa custos elevados.

Por sua vez, Invernizzi et al. (2018), apresenta um método, dividido em três fases capaz de quantificar a “Taxa de emissão de odores” (OER) dos tanques de armazenamento de uma refinaria.

Inicialmente, este método passa por calcular o efluente de emissão das fontes difusas dos tanques de armazenamento (Q_{COV} no efluente), recorrendo ao software US EPS TANKS 4.09. Na segunda fase, passa a propor um método capaz de avaliar a HCOEC (capacidade de emissão de odores de hidrocarbonetos), ou seja, é possível calcular a concentração de odores no efluente (C_{OD}). Finalmente ao associar as informações, garantidas nas fases anteriores, é possível estimar a “Taxa de Emissão de Odores”, sendo a media global obtida, para um período de um ano, de 2818 ou_E/s.

Damuchali (2020), estuda um método capaz compreender qual a influencia da distância e das condições metrológicas na propagação de odores, aplicado numa unidade de refinaria. Nesse sentido, este método passa por realizar uma monitorização às fontes de emissão, em dois momentos diferentes (verão e primavera), de modo a se obter uma melhor percepção da influência da variabilidade das condições atmosféricas na disseminação de odores. Igualmente, de modo a facilitar a identificação da classe de composto, foi realizada uma avaliação qualitativa para as diferentes categorias de odor adotadas (gás natural/tanque de propano, petróleo/óleo queimado/gasolina, lamas/águas residuais, fósforo queimado, médico/químico/álcool). Desta monitorização, o autor inferiu que quanto menor a distância da fonte de emissão maior é a sensação de o odor, sendo a categoria de odor mais predominante, em termos de desagradabilidade, a “lamas/águas residuais”.

Similarmente, a Fortunato (2022), Schirmer (2004), testa a aplicabilidade de uma tecnologia capaz de monitorizar e controlar as emissões de uma lagoa de equalização, pertencente a uma refinaria. Numa primeira instância, este método, passa por realizar a monitorização qualitativa/quantitativa, a partir de métodos normalizados pela USEPA (Método TO-17 e OM-08), das espécies responsáveis pela formação de odores. Mais concretamente, foi avaliada a concentração de H_2S e NH_3 , uma vez que, como se verifica em muitos casos, a presença destes compostos é responsável pela existência de odores desagradáveis. Numa segunda fase, foi avaliada a eficiência da implementação de uma tecnologia para o controlo destas emissões, e por sua vez, capaz de mitigar os odores sentidos. Logo, é possível concluir que, na primeira fase, apesar de se encontrarem abaixo do limite de tolerância (limite de exposição para até 48 horas semanais), a concentração de NH_3 encontra-se bastante superior ao limite de percepção, porém não se verifica a presença do odor característico desta espécie (ovos podres) o que pode ser justificado devido a presença de outros compostos capazes de mascará-lo. Da segunda fase, pode-se concluir que este tratamento é eficaz no tratamento de compostos odoríferos, sendo que a taxa de arejamento, mais adequada a esta situação, foi de 36 $L_{ar}/L_{efluente}$ durante um período temporal de 8 horas.

Lacey et al. (2008), no âmbito do desenvolvimento de técnicas capazes de neutralizar odores, propõem um método capaz de avaliar a eficácia de um neutralizador odorífero industrial comum, recorrendo a utilização de análises olfatométrica. A partir destas análises, os autores, calculam a taxa

de neutralização, de um dado neutralizador industrial, para dois casos específicos: a presença de fumo de cigarro e vapor de mercaptanos (exemplo de compostos responsáveis pela sensação de odor incomodativa). Com esta análise, verifica-se uma redução de 50%, no primeiro caso, e de 61% para o segundo, porém, mesmo com esta redução, é de notar, que se continua a verificar um odor intenso e bastante desagradável.

Finalmente, Oliva et al. (2024), apresentam um método alternativo, que consiste na implementação de um sistema integrado de monitorização de odores, que combina ferramentas analíticas, sensório-instrumentais e de ciência cidadã (a partir da utilização de uma aplicação de telemóvel, para sinalizar a sensação de odor, por parte do cidadão comum) para a caracterização contínua e proactiva dos odores no ar ambiente, de modo a prevenir o incómodo dos odores. Com a aplicação deste método, os autores, inferiram que o sistema demonstra um potencial elevado na gestão dos incómodos resultantes da exposição aos compostos odorífero.

Desta revisão bibliográfica é possível concluir que a tipologia de odores encontrados no setor químico e petrolífero, proveem principalmente do método de produção, matérias-primas e reagentes utilizados. Porém, há que ter em atenção ao tipo de atividades na vizinhança da empresa, bem como as condições meteorológicas do local, uma vez que estas podem influenciar os resultados obtidos.

Relativamente às técnicas aplicadas no setor químico, estas centram-se principalmente na aplicação de técnicas de amostragem passiva com análise por GC-MS. As quais já se mostraram capazes de avaliar o impacto odorífero. Similarmente verifica-se uma aposta em métodos capazes de quantificar a OER recorrendo a diferentes softwares capazes de quantificar o efluente de emissão na fonte considerada (tais como, US EPS TANKS 4.09, Método TO-17 e OM-08).

Tabela 13- Principais características dos artigos analisados no estado de arte

Referência	Objetivo	Método de tratamento	Compostos identificados	Concentração	Odor
(Fortunato, 2022)	Caracterização e redução, quando possível, das principais fontes de emissões difusas numa instalação de extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel	Monitorização do processo: recorreu-se a amostragem passiva (tubos da marca <i>Gradko</i>) Monitorização do ar ambiente: foram colocadas sondas de medição nas imediações das fontes de emissão. Análise quantitativa: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS) e utilização de analisadores específicos Método de redução: cobertura do tanque de efluentes	Acido cianídrico	< 1 ppm	Amêndoa amarga
			Amoníaco	< 0,1 ppm	Picante e irritante
			Formaldeído	< 0,01 ppm	Ocre, sufocante
			Sulfureto de hidrogénio	< 0,01 ppm	Ovos podres
			Metilmercaptano	< 0,001 ppm	Forte de alho
(Invernizzi, 2018)	Propor um método capaz de quantificar a “Taxa de Emissão de Odores” a partir das emissões fugitivas, relevantes para os tanques de armazenamento	Método dividido em três fases 1º- Quantificar a transferência de massa dos tanques, recorrendo ao software US EPS TANKS 4.09 (caudal das emissões difusas) 2º- Calcular a “Capacidade de Emissão de Odores de Hidrocarbonetos” (HCOEC) 3ª Estimar a “Taxa de Emissão de Odores” (OER)	OER _{Medio} = 2818 ouE/s (medido no período de um ano)		

			Categoria adotada pelo autor	Percentagem (%)	Composto/os responsável
(Damuchali, 2020)	Compreender o impacto das emissões odoríferas na área, envolvente a fonte de emissão, consoante a estação do ano. Identificar os compostos responsáveis pela sensação de odor sentida.	Implementação de um método de monitorização de emissões, recorrendo a utilização de 62 pontos de medição, localizados em torno da área de influência da fonte de emissão, (englobando uma área de cerca de 7 km)	Gás natural/ Tanque de propano	45	Mercaptanos
			Petróleo/Óleo queimado/Gasolina	34	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
			Águas residuais/Estrume	6	sulfureto de hidrogénio
			Fósforo queimado	5	dióxido de enxofre
			Médico/Químico/Álcool	3	-
			Caracteres de odor diversos	7	-

			Composto	Limite de exposição (ppm)	Limite de perceção (ppm)	Concentração (ppm)
(Schirmer, 2004)	Aplicação de metodologias analíticas para a amostragem de COV e odores (ex.: H ₂ S e NH ₃), recorrendo a análise GS-MS para avaliação qualitativa/quantitativa. Desenvolvimento de alternativas para o controlo/redução das emissões atmosféricas, focando principalmente nos compostos odoríferos	Método dividido em 2 fases: 1º - A fase de amostragem, recorre aos métodos normalizados pela USEPA, Método TO-17 (adsorção ativa de gases em cartuchos com suporte adsorvente) OM-08 (estimativa da emissão de gases a partir de superfície líquida com câmara de fluxo) 2º- Avaliação da eficiência de arejamento do efluente como alternativa de tratamento de odores	Sulfureto de Hidrogénio	8	0,00047	5,93
			Amoníaco	20	46,8	2,62

			Caso	Concentração (ouE/m³)	Neutralização (%)
(Lacey 2008)	Estudar o potencial de neutralização de uma solução neutralizante, recorrendo a análises olfatométricas	Aplicação da solução neutralizante em dois casos distintos: primeiro em um ambiente saturado com fumo de cigarro (odor típico incomodativo) e, o segundo num ambiente saturado com t-butil-mercaptana	1 s/neutralizador	1253	50
			1 c/neutralizador	623	
			2 s/neutralizador	210,927	61
			2 c/neutralizador	82,535	
(Oliva et al., 2024)	Avaliar o potencial da utilização de um novo sistema	Implementação de um sistema monitorização de odores, que utiliza a combinação de ferramentas: analíticas, sensorio-instrumentais e de ciência cidadã.	Deste teste não se obteve resultados concretos em termos de concentrações odoríferas. P		

3. Caso de estudo – MainBio SA

3.1. Descrição da empresa

A empresa MainBio SA, dedica-se à produção de biocombustíveis líquidos avançados (Biodiesel) e biolíquidos (*BioHeating Oil*), desenvolvidos, respetivamente, para o setor de transportes e para a produção de eletricidade e produção de calor, com vista na valorização sustentável de recursos e garantir as carências atuais da população, tendo em consideração o desenvolvimento das gerações futuras. Esta empresa dispõe de uma unidade de produção localizada na Maia, desenhada com uma capacidade de produção de 2 t/h.

A MainBio SA. apresenta-se como membro integral da cadeia de abastecimento para o mercado de biocombustíveis da Europa, certificada pela RED II, sendo os principais requisitos legais, de acordo com o ISCC (*International Sustainability and Carbon Certification*) consiste num sistema internacional utilizado para a prova da conformidade com as normas legais existentes para os biocombustíveis/biolíquidos na União Europeia:

- O biodiesel seja, unicamente, produzido com base nas matérias-primas para produção de biocombustíveis avançados, especificados no Artigo 2.º pontos 32 e 34 do Anexo IX da RED II;
- Garantir uma redução, de pelo menos 65%, dos gases de efeito de estufa;
- Cumprimento dos critérios de sustentabilidade, recorrendo-se ao método de balanço de massa.

3.2. Descrição do processo de fabrico

Na MainBio SA., o processo de produção de biodiesel não é o convencional (matéria-prima virgem), em que se recorre unicamente à reação de transesterificação (Figura 7) em meio alcalino, o qual apresenta como principal desvantagem a formação de sabão, uma vez que a possível presença de água pode conduzir à hidrólise de alguns ésteres, resultando no consequente consumo de catalisador (Hajjari et al., 2017).

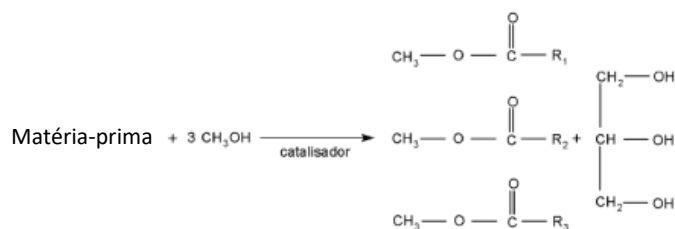


Figura 7- Reação de transesterificação
Adaptado: (Gonçalves, 2022)

A MainBio SA. promove a utilização de um processo alternativo, no qual a conversão ocorre em meio ácido e em condições de pressão e temperatura elevadas, de modo a ser possível proceder se a transformação da matéria-prima residual em biodiesel através de reações de esterificação e transesterificação e uma destilação final. Apesar de apresentar grandes melhorias, no âmbito da qualidade do biodiesel produzido e uma redução significativa do tempo de produção, ainda representa várias desvantagens como o acréscimo de custos e das implicações resultantes de se operar em meio ácido, comparativamente a outros métodos.

Na Figura 8 encontra-se a representação gráfica do processo de fabrico, da MainBio SA, que pode ser dividido em duas fases. Numa primeira instância são realizados esforços, no sentido, de promover as reações necessárias (transesterificação e esterificação), exemplificadas no anexo A, dando origem, numa segunda fase, à neutralização e purificação do biodiesel.

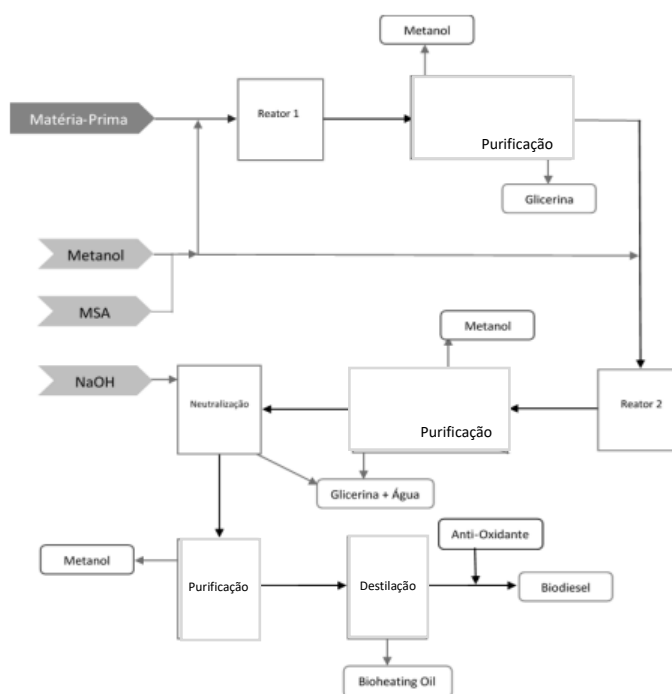


Figura 8- Diagrama de fluxo do processo de produção da MainBio SA.
Fonte: (Gonçalves, 2022)

Na primeira fase, a matéria-prima usada na produção é disposta num primeiro reator (reator 1), perfeitamente agitado, dando início a conversão dos ácidos gordos e dos ésteres complexos, a partir das reações de esterificação e transesterificação, originando um éster simples, com recurso a um catalisador, ácido metanossulfónico (MSA). De seguida, dá-se uma primeira purificação, de modo a proporcionar a recuperação do metanol e saída de água e glicerina.

Após a primeira purificação, o processo é repetido, dando-se a passagem da corrente de produção num novo reator (reator 2), de maneira que seja garantido o tempo de residência necessário para a reação se dar na sua totalidade. É importante referir, que neste primeiro instante, com o intuito de potencializar ao máximo as reações, existe uma grande atenção ao controlo na quantidade de reagente (metanol), resultando na sua continua remoção, quando necessário. Após a passagem no segundo reator, ainda nesta fase, é mais uma vez, retirada a glicerina e a água e recuperado o metanol, com recurso a um segundo purificador.

Depois da passagem na segunda purificação, inicializa-se a segunda fase, na qual será injetada água, com uma concentração pouco significativa de hidróxido de sódio (NaOH), embora capaz de neutralizar o catalisador residual do biodiesel, e posteriormente recorre-se, novamente a passagem num purificador, sendo possível assim remover o metanol restante e água da corrente de biodiesel.

Finalmente, entra se na etapa de destilação, onde será realizada a destilação do biodiesel, resultando na separação dos componentes menos voláteis (compostos insaponificáveis) dos ácidos gordos e esteres complexos que não reagiram, os quais constituem o BHO.

3.3. Matérias-primas e Produtos químicos utilizados

A MainBio SA como empresa produtora de biodiesel avançado, utiliza apenas algumas das matérias-primas definidas na parte A anexo IX da RED II, nomeadamente:

- Oleínas - Resíduos industriais não apropriados para uso na cadeia alimentar humana ou animal
- Ácidos gordos (FFA) - Resíduo de ácidos gordos obtidos nos processos de refino físico de óleos de uso alimentar, não apropriado para o uso na cadeia alimentar humana ou animal
- Resíduos alimentares- Resíduos industriais não apropriados para uso na cadeia alimentar humana ou animal

E igualmente importante referir que estas matérias-primas possuem como principal característica o facto de serem ricas em ácidos gordos e ésteres complexos. Na Tabela 14, encontra-se a composição geral das matérias-primas utilizadas neste tipo de processo:

Tabela 14- Composição geral das matérias-primas utilizadas no processo de produção da MainBio SA.
Fonte: (Gonçalves, 2022)

Composto	Concentração (% m/m)	Descrição
Ácidos Gordos	15-85 %	Ácidos carboxílicos
Glicerídeos	8-83 %	Triglicerídeos, Diglicerídeos Monoglicerídeos
Matérias insaponificáveis	1-3 %	Fitonutrientes de origem biomássica Compostos de origem animal
Humidade e impurezas	0,1-2 %	Água e solos inertes

Durante o processo, é necessário, recorrer se ao uso dos produtos químicos, referidos na Tabela 15, que inclui as características e a função de cada um:

Tabela 15- Características e a função dos reagentes usados no processo de produção da MainBio SA.
Adaptado: (Gonçalves, 2022)

Produto	Formula Química	Concentração (% m/m)	Função
Metanol	CH ₃ OH	100 %	Converter os ácidos gordos e esteres complexos a biodiesel
Acido Metanossulfónico	CH ₄ O ₃ S	70 %	Acelera o processo de conversão
Solução de soda cáustica	NaOH	20 %	Neutralizar o catalisador residual
Antioxidante	Mistura	0,1 %	Impedir a oxidação do biodiesel

Finalmente, apos a conclusão de todo o processo de produção, tem se como produtos finais deste sistema:

- FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*), ou biodiesel avançado
- Glicerina
- *BioHeating oil*

3.4. Requisitos Ambientais

A MainBio SA. encontra-se abrangida pelo Anexo 1 do Decreto-Lei 127/2003 de 30 de agosto, o qual estabelece como obrigação o licenciamento ambiental. Este diploma (diploma Regime de Prevenção e Controlo Integrados da Poluição), tem como objetivo “alcançar um nível elevado de proteção do ambiente no seu todo, para o qual se incluiu na licença ambiental medidas necessárias a proteção do ar, da água e do solo, e de prevenir ou reduzir a poluição sonora e a produção de resíduos”. (APA, 2024)

Nesse sentido, é necessário, realizar o controlo sistemático do tipo de emissões das diferentes fontes ao longo do processo industrial de acordo com o seu título único ambiental.

Para tal, é necessário ter em consideração os documentos de referência sobre as melhores técnicas disponíveis (BREF) transversais e específicas para cada setor de atividade.

A MainBio SA., à data atual, aplica-se as BREF's: emissões de armazenamento (EFS), tratamento/gestão de águas residuais e gases residuais no sector químico (CWW), eficiência energética (ENE), sistemas de arrefecimento industrial (ICS) e Indústria Química Orgânica de grande volume (LVOC). Como referido anteriormente, a CWW apresenta MTD com maior relevância a nível de prevenção e redução de emissões de compostos odoríferos.

4. Metodologia utilizada

Tendo em consideração a complexidade deste tipo de monitorização, bem como a não existência de uma metodologia universal, optou-se por recorrer a uma empresa externa acreditada e com experiência em trabalhos similares, para realização de trabalho de campo e posterior análise laboratorial.

Foram analisadas várias propostas de diferentes empresas externas. Através das propostas foi possível perceber a variabilidade na abordagem às questões relacionadas com os odores e emissões difusas. A proposta selecionada teve como critérios de escolha a resposta aos objetivos acima propostos, os custos associados e o prazo de entrega de resultados.

O trabalho foi dividido nas seguintes fases principais:

- Trabalho de campo realizado em conjunto com empresa externa:
 - despistagem/identificação das fontes de emissão difusa por medição direta
 - colocação de tubos de adsorção passiva
- Análise laboratorial (empresa externa):
 - análise/identificação e quantificação dos compostos (análise *TOP 10*).

Numa primeira fase, realizou-se a identificação das fontes de emissão, pontuais e difusas ao longo da instalação, para a posterior implementação de técnicas de amostragem passiva, a partir da utilização de tubos de difusão da marca *Gradko*, com um tempo de amostragem predefinido. De notar que, numa fase preliminar, não é possível determinar o potencial de risco associado a cada ponto de emissão, nesse sentido, são utilizados equipamentos de campo que permitem dar noção da presença de compostos nos locais de amostragem. A segunda fase, por sua vez, consiste na fase onde se realizam a identificação e quantificação do tipo de compostos recolhidos na amostragem passiva, pela utilização da Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria Gasosa (GC-MS). Finalmente, numa terceira fase, procede-se à análise dos resultados obtidos na fase anterior. Posteriormente, caso se verifique a necessidade, investiga-se a potencialidade da aplicação de técnicas capazes de redução/mitigação.

4.1. Identificação das fontes de emissão

Com base no processo de produção da MainBio SA. e na planta da empresa procedeu-se à identificação das possíveis fontes de emissão difusa, através de medições pontuais.

Inicialmente, de modo a identificar os locais de possível emissão difusa, foram efetuadas as medições de COV's e gases inorgânicos (sulfureto de hidrogénio, amoníaco e metilmercaptano),

escolhidos com base na probabilidade de existência dos compostos neste tipo de unidades/instalações, recorrendo aos seguintes equipamentos: analisador de COV da marca *ION* (Figura 9), e um conjunto de analisadores da marca *Safewill* (Figura 10). Estes aparelhos funcionam por detecção da fotoionização (PID), isto é, promovem a quebra de moléculas, do composto analisado, em iões positivos, os quais são atraídos pelos eléctrodos do aparelho e, por conseguinte, geram uma corrente eléctrica. Quantificada a corrente, o aparelho transforma-a em valores de concentração (Diaz, 2005).



Figura 9- Analisador de COV



Figura 10- Analisadores de gases inorgânicos específicos (Ex: analisador de H₂S)

De forma a perceber a existência de odor nos locais propostos, foi ainda medido o odor e a sensação de odor recorrendo-se, respetivamente, ao odorímetro da marca *Sensidyne* (Figura 11), e ao olfatómetro de campo (Figura 12) da marca *Nasal Range*.



Figura 11- Odômetro



Figura 12- Olfatómetro de campo

Tendo em consideração a influência que as condições meteorológicas apresentam neste tipo de análises, efetuou-se ainda a medição da velocidade do vento, recorrendo à utilização de um instrumento de medição da velocidade do vento (Figura 13, esquerda) e um anemómetro (Figura 13, direita), da marca *Testo 445* e *Kestrel® 5500*, respetivamente.



Figura 13- Instrumento de medição climática (esquerda) e anemómetro (direita)

Finalmente, é realizada a medição do caudal de difusão de cada ponto considerado, recorrendo ao caudalímetro (Figura 14), da marca ION. Porém, verifica-se que em vários pontos, o equipamento, não permite obter um valor de caudal. O que se pode justificar devido à não existência do mesmo, ou por ser inferior ao limite de deteção do equipamento ($1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$).



Figura 14- Medidor de caudais difusos

Assim, a partir da medição da velocidade, e do cálculo da área de emissão da fonte, com a equação 2, foi possível obter o caudal difuso de cada fonte identificada na empresa (EPA, 2024).

$$Q_{difuso} = n_{fontes}^o * V_D * A_E \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo, Q_{difuso} , o caudal difuso de cada fonte considerada (m^3/h), n_{fontes}^o , o número de fontes repetidas, V , velocidade de difusão do poluente (m/s), A_E , área de emissão da fonte (m^2).

4.2. Amostragem passiva

Com a identificação das fontes de emissão, procedeu-se à aplicação de técnicas de amostragem, com o intuito de identificar os compostos presentes nas fontes consideradas. Existem dois métodos possíveis de amostragem: ativa e passiva. A grande diferença entre eles consiste principalmente na utilização de energia e da duração temporal. A amostragem ativa recorre a utilização de um dispositivo mecânico, de modo a promover a transferência do composto para dentro do tubo de análise. Por sua vez, a amostragem passiva, admite que o processo de captação do agente químico é executado por meio de difusão (os compostos passam dos locais mais concentrados, ar, para o menos, interior do tubo), o que faz com que não se necessite energia para promover a transferência. No entanto, apresenta uma maior duração de tempo (Cruz & Campos, 2002).

Nesse sentido, optou-se, pela amostragem passiva, a qual foi efetuada durante 15 dias (com recurso a empresa externa) com tubos de amostragem da marca *Gradko*. Estes tubos encontram-se preenchidos com uma resina polimérica porosa constituída, especialmente, por 2,6-difenol, com nome comercial *TENAX®*, que consiste num adsorvente com baixa afinidade pela água, baixo teor de impurezas é estável a temperaturas elevadas e, principalmente, apresenta grande eficiência na recolha de COV (Marcillo et al., 2017).

Relativamente à localização dos pontos de amostragem, de acordo com o descrito na diretiva 2008/50/CE, 21 de maio de 2008, estes foram colocados a distâncias do solo de 1,5 - 4 metros.

De modo a facilitar a perceção do tipo de funcionamento do tubo, na Figura 15 encontra-se o esquema de operação do mesmo. Similarmente, no Anexo B apresenta-se o processo de cálculo da concentração utilizado pela empresa externa.

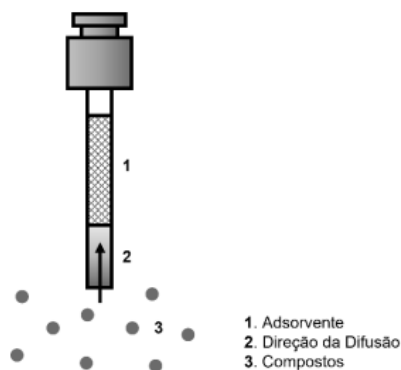


Figura 15- Esquema de operação de um tubo de recolha passiva
Fonte: (Fortunato, 2022)

As amostras foram submetidas a análise por cromatografia gasosa acoplada a um detetor por espectrometria de massa (GC-MS) tendo como objetivo determinar os dez compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM) com maior concentração (análise *TOP 10*). Com a identificação e quantificação dos COVNM presente nas emissões existentes e com recurso às análises olfatométricas efetuadas (usando o olfatômetro de campo), passa a ser possível inferir quais os compostos responsáveis pela existência de odor.

De notar que, é de extrema importância a realização de análises olfatométricas, durante este tipo de avaliação, uma vez que, as análises qualitativas/quantitativas não permitem a perceção do impacto de odor. Por exemplo, quando se verifica a presença de um composto odorífero com concentração acima do limite de deteção, é de esperar que se verifique a presença deste em análises olfatométricas. Todavia, isto nem sempre se verifica, o que pode ser explicado pela presença de um outro composto capaz de “mascarar” o odor emitido. Logo, é indispensável a aplicação de ambas análises durante a avaliação do impacto de odores.

O cálculo dos caudais diário (ver exemplo de calculo no Anexo B) para cada ponto de emissão difusa considerado, foi efetuado a partir da equação (EPA, 2024):

$$Q_{diario} = C_i * V * A_E * \theta \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo, Q_{diario} , o caudal mássico difuso diário (g/dia), C_i , a concentração do poluente ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), V , velocidade de difusão do poluente (m/s), A_E , área de emissão (m^2), θ , o tempo de ocorrência diário (horas/dia).

5. Resultados e discussão

5.1. Identificação das fontes de emissão

O trabalho inicial passou por analisar as várias etapas do processo de fabrico e respetivos equipamentos, no sentido de identificar os locais com maior potencial de constituir uma fonte de emissão dentro do perímetro das instalações da empresa. A Figura 16 mostra os dez pontos considerados como suspeitos (ED 1 a ED 10, identificados e descritos na Tabela 16).

Através do levantamento, foi possível concluir que das 10 potenciais fontes, apenas se confirmou a existência de emissões difusas em seis (ED 1 a ED 6 a verde na Figura 16, sendo as fontes desconsideradas identificadas a laranja). Nas fontes ED 7, ED 9 e ED 10, o analisador não identificou COV e em ED 8 não foi possível verificar a existência de emissões difusas, uma vez que durante o período de amostragem não ocorreram trabalhos de carga e descarga de camiões-cisterna.

Está igualmente representada na Figura 16 a localização das duas fontes de emissão pontuais (FP1 e FP2, a azul).

Tabela 16- Descrição das fontes de emissão

Fonte de emissão	Descrição
ED 1	Tanques de biodiesel
ED 2	Tanque de BHO
ED 3	Aberturas edifício (portas)
ED 4	Aberturas edifício (claraboias)
ED 5	Abertura edifício (grelha norte de ventilação)
ED 6	Processo (produção, válvulas, tubagens, entre outros...)
ED 7	Separador de gorduras
ED 8	Zonas descarga e carga de camiões-cisterna
ED 9	Tanque de Acido Metanossulfónico
ED 10	Torres de arrefecimento
FP 1	Caldeira de gás natural
FP 2	Sistema de ventilação da produção e parque de tanques

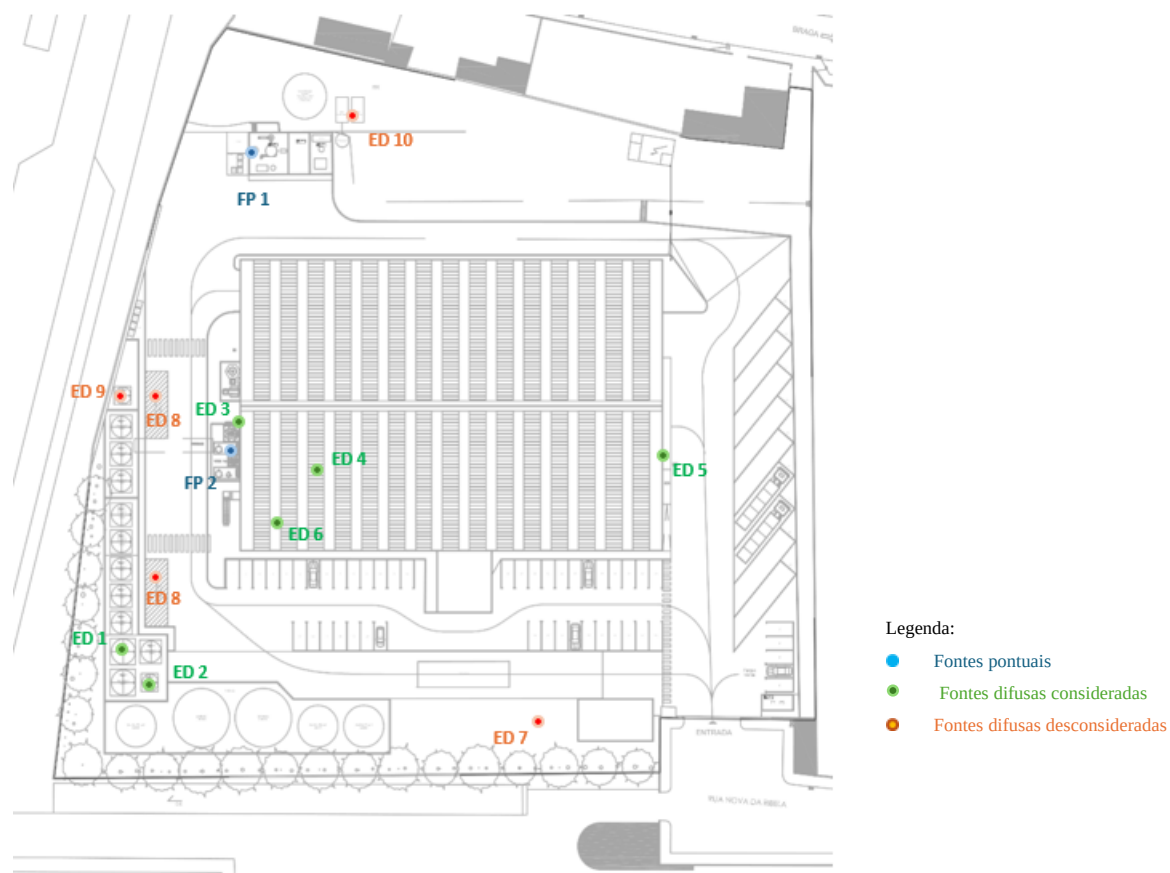


Figura 16- Localização das potenciais fontes de emissão de odores no perímetro da MainBio SA.
Adaptado: (Gonçalves, 2022)

Com o intuito de identificar os compostos concordantes com os restantes pontos de amostragem e despistar contaminações cruzadas, optou-se pela colocação de um local de amostragem no interior da instalação de produção da empresa (ED 6), uma vez que os resultados obtidos podem sofrer influência externas. A presença de outras fontes de emissão nas proximidades, como por exemplo vias rodoviárias de elevado fluxo automóvel, linhas de transporte ferroviário e atividades industriais, podem afetar os resultados obtidos. A MainBio SA. confina com a estrada nacional 14, com grande tráfego automóvel e tem a 200 m de distância uma exploração agropecuária (vacaria) que podem influenciar os resultados obtidos.

No que respeita os gases inorgânicos específicos não foi detetado quaisquer indícios da sua presença. Por essa razão, admite-se que para todas as fontes analisadas a concentração de sulfureto de hidrogénio é inferior a 0,01 ppm, a concentração de amoníaco é inferior a 0,1 ppm e, finalmente, a concentração de metilmercaptano é inferior a 0,001 ppm. Na Tabela 17 apresenta-se os resultados obtidos os valores de deteção humano valor limite de exposição por curto período (VLE-CP) e o valor de concentração perigosa (VCP) para cada composto.

*Tabela 17- Resultados das análises de campo aos gases inorgânicos e os respetivos limites de exposição
Adaptado: (Antunes & Mano, 2004)*

Composto	Resultado (ppm)	Limite de deteção do equipamento (ppm)*	Limite de deteção humano (ppm)	Valor limite de exposição humana (ppm)
Sulfureto de hidrogénio	< 0,01	0,01	10	VLE-CP: 15 VCP: 50
Amoníaco	< 0,1	0,1	25	VLE-CP: 35 VCP: 300
Metilmercaptano	< 0,001	0,001	0,5	VLE-CP: 10 VCP: 150

Após a identificação dos locais de amostragem, foi calculado o caudal difuso (equação 2) para cada fonte considerada na empresa com base na área total de emissão, a qual corresponde a área da abertura da fonte considerada, e na velocidade (Tabela 18). Na Figura 17 apresenta-se os resultados obtidos.

Tabela 18- Parâmetros para obtenção do caudal difuso

Fonte	Área total de emissão (m²)	Velocidade (m/s)
ED 1	0,036	0,2
ED 2	0,018	0,4
ED 3	4,8	1
ED 4	5,04	0,5
ED 5	19,3	0,3
ED 6*	---	---

*O ponto ED 6 ponto tem como objetivo validar quais os compostos provenientes das atividades da empresa. Por essa razão, não foi medida a velocidade e a área no local e o caudal difuso

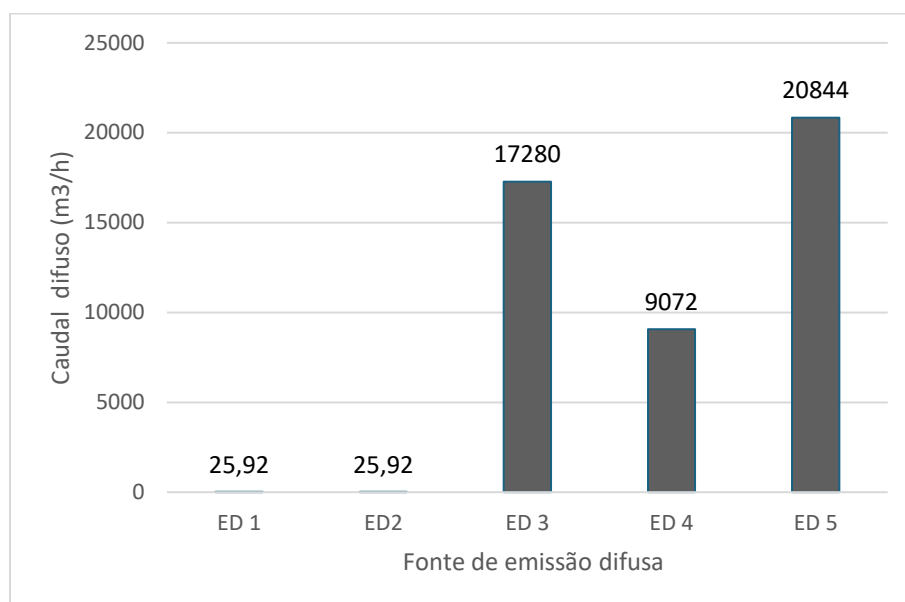


Figura 17- Caudal difuso total nos pontos monitorizados

Da análise da tabela verifica-se que existe uma grande diferença nas áreas de emissão de cada fonte. Como se pode observar na Figura 17, deste facto resulta que o caudal registado nas fontes ED 3, ED 4 e ED 5 se sobreponha em representatividade relativamente as outras fontes.

5.2. Amostragem passiva

Na

Figura 18 mostram-se as localizações escolhidas para a colocação dos tubos de adsorção, coincidentes com as fontes de emissão difusas identificadas e na Tabela 19 os respetivos resultados da análise *TOP 10* em cada uma delas.



ED1 - Tanques de biodiesel



ED2- Tanque de BHO



ED3- Abertura edifício (porta)



ED4- Abertura edifício (claraboia)



ED5-Abertura edifício
(grelha norte de ventilação)



ED6- Processo
(produção, válvulas, tubagens, entre outros...)

Figura 18- Locais de instalação dos tubos de adsorção passiva

Tabela 19- Resultados da amostragem passiva das diferentes fontes

	TOP 10				TOP 10		
		ppb	µg/m ³			ppb	µg/m ³
ED 1	Valerato de metilo	20	95	ED 2	Hexanal	8,1	33
	Propionato de metilo	17	61		m/p-Xileno	5,6	24
	Ácido butanóico, éster metílico	17	70		Ácido hexanodióico, éster bis(2-etil-hexílico)	5,5	81
	Ácido hexanóico, éster metílico	4,9	25		Pentanal	3,9	13
	Isovalerato de metilo	2,6	12		Ácido hexanóico	2,8	13
	Ácido butanóico, 2-metil-, éster metílico	2,4	11		Benzeno	2,7	8,4
	Isobutirato de metilo	2,2	9		Nonanal	2,5	14
	Ácido heptanóico, éster metílico	1	6		Tolueno	2,3	8,4
	Ciclotrisiloxano, hexametil-	1	87		Propionato de metilo	2,1	7,2
	Ácido acético, éster metílico	1	2,8		Pentano	2	5,9
ED 3	Ftalato de dietilo	11	94	ED 4	Propionato de metilo	7,5	26
	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico, éster bis(2-etil-hexílico)	6,9	108		Nonanal	3,9	22
	Propionato de metilo	2,3	8		Ácido butanóico, éster metílico	2,3	9,3
	Vários compostos*	1,5			Valerato de metilo	2,1	9,9
	Benzaldeído	1,1	4,8		Ácido acético, éster metílico	2	5
	Nonanal	1	5,8		Benzaldeído	1,9	8
	Ácido benzoico	1	4,7		Ácido 1,4-benzenodicarboxílico, éster bis(2-etil-hexílico)	1,8	8
	Ciclotrisiloxano, hexametil-	0,9	8		Vários compostos*	1,7	28
	Ácido acético, éster metílico	0,9	2,5		Ácido hexadecanóico, éster metílico	1,4	15
	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster butílico 2-etilhexílico	0,8	10		Tolueno	1	3,5
ED 5	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico, éster bis(2-etil-hexílico)	9,8	153	ED 6	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico, éster bis(2-etil-hexílico)	6	93
	Tetracosano	3,1	42		Propionato de metilo	4	14
	Propionato de metilo	2,8	9,7		Tetracosano	2,1	28
	Nonanal	2,6	15		Vários compostos*	1,7	
	Vários compostos*	1,6			2-Propanona, 1-metoxi-	1,6	5,5
	Ciclotrisiloxano, hexametil-	1,1	10		Pentacosano	1,5	22
	Benzaldeído	1	4,4		Benzaldeído	1,5	6,5
	Ácido benzoico	1	50		Ácido acético, éster metílico	1,5	4,3
	Ácido acético, éster metílico	1	2,8		Nonanal	1,3	7,6
	Ácido butanóico, éster metílico	0,9	3,5		Tolueno	1,3	4,6

*Identidade não confirmada

As análises realizadas ao conteúdo dos tubos de amostragem foram capazes de identificar a presença de 29 compostos diferentes.

Como é de prever, os compostos identificados variam consoante o ponto de amostragem. No entanto, verifica-se a presença do **propionato de metilo**, em todas as fontes, e na maior parte delas, **ésteres metílicos**. Tal facto, é justificado pela utilização do metanol como reagente na produção do biodiesel.

5.3. Avaliação dos odores

Na Tabela 20 estão dispostos os 29 compostos orgânicos, identificados, bem como a fonte onde foram identificados, o limite de deteção de odor, a classe do composto e o seu odor característico. No anexo C é representado o processo de calculo necessário para converter ppb em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabela 20- Identificação da classe e respectivos limites de detecção para cada composto da amostragem

Composto identificado	Fórmula Química	Fonte difusa (ED)	Limite de detecção de odor*	Classe de composto	Odor característico
2-Propanona, 1-metoxi-	C ₄ H ₈ O ₂	1	Não definido	Hidrocarbonetos	Similar ao éter
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster butílico 2-etilhexílico	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	3		Ésteres	
Ácido 1,4-benzenodicarboxílico, éster bis(2-etil-hexílico)	C ₈ H ₆ O ₄	3, 4, 5, 6	10 mg/m ³	Ésteres	Similar ao ácido acético
Ácido acético, éster metílico	C ₂ H ₄ O ₂	1, 3, 4, 5, 6	1,5 mg/m ³	Ésteres	Vinagre
Ácido benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	3, 5	0,5 mg/m ³	Ácido carboxílico	Sem odor ou similar a amêndoas amargas
Ácido butanóico, 2-metil-, éster metílico	C ₆ H ₁₂ O ₂	1		Ésteres	Similar a cheiro de maçãs
Ácido butanóico, éster metílico	C ₅ H ₁₀ O ₂	1, 4, 5	0,071 mg/m ³	Ésteres	Odor frutado, similar a cheiro de maçãs
Ácido heptanóico, éster metílico	C ₆ H ₁₆ O ₂	1		Ésteres	Similar ao lírio
Ácido hexadecanóico, éster metílico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	4		Ésteres	Odor frutado
Ácido hexanodióico, éster bis(2-etil-hexílico)	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	2	5 mg/m ³	Ésteres	Ligeiro odor aromático
Ácido hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	2	0,4-3,5 mg/m ³	Ácido carboxílico	Desagradável, similar a odor a cabra
Ácido hexanóico, éster metílico	C ₇ H ₁₄ O ₂	1		Ésteres	Similar ao ananás
Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	3, 4, 5, 6	0,0008 µg/m ³	Hidrocarbonetos Aromáticos	Odor a amêndoa amarga
Benzeno	C ₆ H ₆	2	10 mg/m ³	Hidrocarbonetos aromáticos	Odor doce
Ciclotrisiloxano, hexametil-	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	1, 3, 5	Não definido	Composto organometálico	
Ftalato de dietilo	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	3	5 mg/m ³	Ésteres	Aromático, Sem odor significativo
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	2	1,14 mg/m ³	Aldeídos	Odor pungente (agudo)
Isobutirato de metilo	C ₅ H ₁₀ O ₂	1	0,7 mg/m ³	Ésteres	Odor frutado
Isovalerato de metilo	C ₆ H ₁₂ O ₂	1	0,0019 mg/m ³	Ésteres	Odor frutado
m/p-Xileno	C ₈ H ₁₀	2	0,6-1,9 mg/m ³	Hidrocarbonetos Aromáticos	Odor doce
Nonanal**	C ₆ H ₁₈ O	2, 3, 4, 5, 6	0,53 µg/m ³	Aldeído	Odor a laranja
Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	6	Não definido	Hidrocarbonetos Alifáticos	Sem odor característico
Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	2	0,09 µg/m ³	Aldeído	Odor pungente característico
Pentano	C ₅ H ₁₂	2	3,5 mg/m ³	Hidrocarboneto	Odor a petróleo
Propionato de metilo	C ₄ H ₈ O ₂	1, 2, 3, 4, 5, 6	50 ppb	Ésteres	Odor doce, frutado similar a rum
Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	5, 6	Não definido	Hidrocarboneto	
Tolueno	C ₇ H ₈	2, 4, 6	2,14 mg/m ³	Hidrocarboneto Aromático	Odor característico
Valerato de metilo	C ₆ H ₁₂ O ₂	1, 4	0,022 ppm	Ésteres	Odor pungente similar a maçã e ananás
Vários compostos (Identidade não confirmada)		3, 4, 5, 6			

Pela análise da Tabela 20, verifica-se a presença de várias classes de compostos tais como:

- ésteres metílicos, ácidos carboxílicos e aldeídos (oxidação de álcoois), que apresentam origem com base na utilização do metanol como reagente no processo de produção;
- hidrocarbonetos aromáticos, provenientes principalmente da carga e descarga de camiões-cisterna, os quais chegam contaminados por combustíveis fósseis;
- organometálico, provem principalmente da decomposição de vedantes de plástico

Conhecida a concentração de cada composto identificados em cada fonte, passa a ser possível, obter a concentração total por composto e identificar quais os dez compostos que apresentam maior concentração (*TOP 10*) na MainBio SA. (Tabela 21).

Tabela 21- Compostos identificados na amostragem passiva: Análise TOP 10

Composto	Concentração (ppb)	Concentração (µg/m ³)
Propionato de metilo	35,7	269
Ácido 1,4-benzenodicarboxílico, éster bis(2-etil-hexílico)	24,5	362
Valerato de metilo	22,1	104,9
Ácido butanóico, éster metílico	20,2	82,8
Nonanal	11,3	64,4
Ftalato de dietilo	11	94
Hexanal	8,1	33
Ácido acético, éster metílico	6,4	17,4
m/p-Xileno	5,6	24
Ácido hexanodióico, éster bis(2-etil-hexílico)	5,5	81

A partir da análise da Tabela 21, verifica-se a existência de compostos em concentrações superiores ao respetivo limite de deteção odorífero (representado na Tabela 20) e, por conseguinte, capazes de provocar sensação de odor, sendo estes o **ácido butanoico, éster metílico, valerato de metilo** e o **nonanal**. Tendo em conta o seu odor característico, é possível concluir relativamente ao impacto provocado pela presença destes odores. Apesar da subjetividade associada à classificação odorífera, todos os compostos com potencial de provocar sensação de odor apresentam um odor característico agradável, no geral, odor frutado (Tabela 20).

Relativamente aos impactos dos odores na saúde humana, uma vez que não são estabelecidos limites legislados para os compostos identificados, conclui-se que os efeitos da presença destes deveriam ser averiguados e definidos.

Nesse sentido, é expectável que não se verifique incomodidade na área em estudo e consequentemente na sua vizinhança. No entanto, apresenta-se no ponto 5.4 algumas propostas de melhoria para a redução de emissões difusas.

5.4. Propostas de redução e controlo de odores

Uma vez que é detetada a presença de emissões difusas, propõem-se a implementação de um plano de verificação e deteção de fugas de válvulas, juntas, flanges, empanques e outros equipamentos existentes na unidade de produção como medida preventiva para a redução das mesmas. Propõe-se, também, caso técnica e economicamente viável, a ligação dos pontos de emissão ED1 e ED2 (tanque de biodiesel e BHO, respetivamente) ao sistema de ventilação da MainBio SA., encaminhando estas emissões difusas para a fonte pontual 2 (Sistema de ventilação da produção e parque de tanques).

A presença de hidrocarbonetos aromáticos detetados na amostragem passiva não resultam do processo produtivo da empresa propriamente dito, mas sim das operações de carga e descarga de camiões-cisterna contaminados por combustíveis de origem fóssil. Nesse sentido propõe-se a lavagem da cisterna antes das operações de carga e descarga nas instalações da empresa ou a implementação de alguma medida de engenharia que possa mitigar estas emissões.

Com o intuito de perceber a subjetividade dos resultados obtidos nas análises olfatómicas de campo, propõem-se a realização de análises olfatómicas laboratoriais, realizadas por um painel especializado ao conteúdo dos tubos de amostragem, as quais vão permitir obter uma resposta mais aproximada a realidade do verdadeiro impacto dos odores.

6. Conclusões e trabalho futuro

A presente dissertação teve como principal objetivo a identificação e caracterização dos compostos odoríferos presentes nas emissões difusas existentes ao longo de uma instalação industrial produtora de biodiesel avançado, a MainBio SA.

Nesse sentido, a metodologia aplicada focou-se na validação de possíveis fontes de emissão, com recurso a equipamentos de campo e posterior análise quantitativa e qualitativa, recorrendo a técnicas de amostragem passivas (tubos de adsorção) do tipo de compostos presentes na mesma.

Na identificação dos locais de amostragem, recorreu-se a utilização de aparelhos de medição capazes de detetar a presença de COVNM, odores e gases inorgânicos (medidor de COV, odómetro, e analisador de gases específicos, respetivamente) nos possíveis locais em estudo. No presente trabalho foi possível identificar a presença de seis fontes de emissão difusas distintas.

Relativamente às monitorizações ativas realizadas, nomeadamente, aos gases inorgânicos e aos odores, verifica-se que, para ambos os casos, o equipamento utilizado na medição, analisadores específicos e o olfatómetro de campo, respetivamente, não registou a presença de nenhum composto. Nesse sentido, conclui-se que a concentração dos compostos selecionados é inferior ao limite de deteção do equipamento.

Como referido, a partir da monitorização ativa realizada, passa a ser possível definir os locais de amostragem, sendo que neste caso de estudo foram identificadas seis fontes de emissão difusas. Identificadas as fontes, procede-se à análise quantitativa e qualitativa (análise *TOP 10*) dos compostos presentes, recorrendo a técnicas de monitorização passiva.

Desta análise, verifica-se que os compostos identificados com maior frequência nos pontos monitorizados foram propionato de metilo e éster metílico. Similarmente verifica-se que existem compostos com concentração acima do limite de deteção de odor, tais como: ácido butanoico, éster metílico (20,2 ppb), valerato de metilo (22,1 ppb) e o nonanal (11,3 ppb). Todavia, uma vez que o carácter destes é agradável, é expectável que não se verifique incómodo na área em estudo e na sua vizinhança.

Contudo, o posicionamento destas emissões é impossibilitado por falta de regulamentação ambiental que defina qualquer VLE e, conseqüentemente, qualquer conclusão sobre o cumprimento ou incumprimento da legislação. Pelo que, tendo em conta os resultados apresentados, conclui-se que não existe necessidade de executar a formulação de uma proposta de controlo dos odores, porém são propostos métodos com o intuito de ser possível reduzir as emissões difusas ao longo da área da empresa em estudo, de modo a mitigar por completo a formação de odores na área em estudo, tais como a realização de testes nos locais que demonstrem potencial de constituir uma emissão difusa.

(válvulas, tubagens, equipamentos, portas, janelas, entre outros) e a ligação dos tubos de respiro dos tanques ao sistema de ventilação.

Referências Bibliográficas

- AIHA. (1989). Odor Thresholds for Chemicals with Established Occupational Health Standards, 3rd Edition. Obtido: 5 de Abril de 2024, de <https://aiha-assets.sfo2.digitaloceanspaces.com/AIHA/resources/AIHA-University/Odor-Thresholds-for-Chemicals-OH-Standards-3e-PREVIEW.pdf>
- Alipour, F., Lak, S. Z., & Reza, M. (2024). Economic Challenges of Moving Beyond Fossil Fuels. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, v. 1, pp 131-139. Obtido: 4 de Abril de 2024, de doi:10.1016/B978-0-323-93940-9.00249-8
- Almeida, M. (2018). Avaliação e gestão da incomodidade dos odores. Universidade de Aveiro. Obtido: 15 de Março de 2024, de <http://hdl.handle.net/10773/24836>
- Antunes, R., & Mano, A. (2004). Odores Em Estações De Tratamento De Águas Residuais. Obtido: 7 de Abril de 2024, de https://run.unl.pt/bitstream/10362/1114/1/antunes_2006.pdf
- APA. (2024). Índices de qualidade do ar | Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido: 3 de Abril de 2024, de <https://apambiente.pt/ar-e-ruído/indices-de-qualidade-do-ar>.
- APA. (2024). Poluição por partículas inaláveis | Relatório do Estado do Ambiente. Obtido: 7 de abril de 2024, de <https://rea.apambiente.pt/content/polui%C3%A7%C3%A3oporpart%C3%ADculasinal%C3%A1veis>.
- APA. (2024). Título Único Ambiental | Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido 15 de Maio de 2024, de <https://apambiente.pt/avaliacao-e-gestao-ambiental/titulo-unicoambiental>.
- Atabani, A., Silitonga, A., Ong, H., Mahlia, T., Masjuki, H., Badruddin, I., & Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 8, pp. 211–245. Obtido: 15 Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>
- Balbinot, A. (2010). Poluição Olfativa- Composição, Mensuração e Técnicas de Tratamento de Efluentes com Potencial Odorífero. Obtido: 16 Abril de 2024, de <http://hdl.handle.net/10183/35184>
- Belli Filho, P., Costa, R. H., Gonçalves, R. F., Coraucci Filho, B., & Lisboa, H. D. M. (2015). Tratamento de Odores em Sistema de Esgotos Sanitários. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, pp. 455-490. Obtido: 16 Abril de 2024, de <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/160176>

- Bockreis, A., & Steinberg, I. (2005). Measurement of odour with focus on sampling techniques. *Waste Management*, 25(9), pp. 859–863. Obtido: 1 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.013>
- Bokowa, A., Diaz, C.; Koziel, J.A.; McGinley, M.; Barclay, J.; Schauburger, G.; Guillot, J.-M.; Sneath, R.; Capelli, L.; Zorich, V.; Izquierdo, C.; Bilsen, I.; Romain, A.; Cabeza, M.; Liu, D.; Both, R.; Belois, H.; Higuchi, T.; Wahe, L. (2021). Summary and Overview of the Odour Regulations Worldwide. *Atmosphere* 12, 206. Obtido: 12 Abril de 2024, de <https://doi.org/10.3390/atmos12020206>
- Brancher, M. (2017). Aprimoramento De Estratégias Regulatórias Para Gestão De Odor Ambiental. Florianópolis. Obtido: 15 de Abril de 2024, de <https://lcqar.ufsc.br/novo/wp-content/uploads/2018/09/Tese-Marlon-Brancher.pdf>
- Brancher, M., & Lisboa, H. D. M. (2014). Odour Impact Assessment by Community Survey. *Chemical Engineering Transactions*, v. 40, pp. 139-144. Obtido: 14 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.3303/CET1440024>
- Brancher, M., Griffiths, K. D., Franco, D., Lisboa, H. D. M. (2017). A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere*, v. 168, pp. 1531-1570. Obtido: 15 Abril de 2024, de DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.160
- Brancher, M., Schauburger, G., Franco, D., & De Melo Lisboa, H. (2016). Odour Impact Criteria in South American Regulation. *Chemical Engineering Transactions*, v. 54, pp. 169-174. Obtido: 15 de Abril de 2024, de DOI: 10.3303/CET1654029
- Bull, M. A. (2014). IAQM Guidance on the assessment of odour for planning, v. 1.1. Institute of Air Quality Management. London. Obtido: 14 de Abril de 2024, de www.iaqm.co.uk/text/guidance/odour-guidance-2014.pdf
- Bull, M., McIntyre, A., Hall, D., Allison, G., Redmore, J., Pullen, J., Caird, L., Stoaling, M., Fain, R. (2014). Guidance on the Assessment of Odour for Planning. Institute of Air Quality Management (IAQM), London. Obtido: 12 de Abril de 2024, de <http://www.iaqm.co.uk/text/guidance/odour-guidance-2014.pdf>
- Capelli, L., Sironi, S., Rosso, R., & Guillot, J.-M. (2013). Measuring Odours in the Environment vs. Dispersion Modelling: A Review'. *Atmospheric Environment* 79, pp. 731-743. Obtido: 15 Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.029>
- CEN. (2003). European Committee for Standardization. EN 13725: Air Quality: Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. CEN, Brussels. Obtido: 13 Abril de 2024, de

https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:13547,6245&cs=1E7D1A0BDDAED94C0CB7AEF7E247D2677

- CEN. (2016). European Committee for Standardization. EN 16841-2: Determination of Odour in Ambient Air by Using Field Inspection: Plume Method. CEN, Brussels. Obtido: 12 Abril de 2024, de https://www.intertekinform.com/preview/256757887642.pdf?sku=880142_saig_nsai_nsai_2091087
- Clean Air Strategic Alliance (CASA) (2015). Good Practices Guide for Odour Management, ISBN 978-1-896250-81-6. Obtido: 13 Abril de 2024, de https://www.casahome.org/uploads/source/PDF/CASA_GPG_webversion_V3.pdf
- Conti, C., Guarino, M., & Bacenetti, J. (2020). Measurements techniques and models to assess odor annoyance: A review. *Environment International*. v. 134, pp. 1-16. Obtido: 1 de Abril de 2024, de DOI: 10.1016/j.envint.2019.105261
- Correia, M. J. A. T. N. (2021). Prevenção e Tratamento de Efluentes - Módulo de Prevenção e Controlo da Poluição Atmosférica. Obtido: 3 de Abril de 2024, de <file:///C:/Users/HP/Downloads/Extended%20Abstract.pdf>
- Cruz, V. & Campos, V. (2002). Amostragem passiva de poluentes atmosféricos: aplicação ao SO₂. *Revisão: Quim. Nova*, v. 25 (3), pp. 406-411. Obtido: 2 de Maio de 2024, de <https://www.scielo.br/j/qn/a/RgHNd6JBxHQB3bvc5drbHds/?lang=pt&format=pdf>
- Cunha, A. R. (2021). Identificação de Pontos Críticos de Emissão de Odores em Atividades Industriais e Não Industriais. Tese de Mestrado. Universidade do Porto. Obtido: 3 de Abril de 2024, de <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/138831/2/523020.pdf>
- Damuchali, A. M., Guo, H. (2020). Evaluation of odour properties, their relationships, and impact of an oil refinery plant on the surrounding environment using field measurements. *Atmospheric Environment*, v. 230, 117480. Obtido: 12 de Maio de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117480>
- Decottignies, V., Filippi, G. & Bruchet, A. (2007). Characterisation of odour masking agents often used in the solid waste industry for odour abatement. *Water Science & Technology*, v. 55(5), pp 359–364. Obtido: 20 de Maio de 2024, de <https://doi.org/10.2166/wst.2007.198>
- Decreto-Lei nº 39/2018 de 11 de junho. (sem data). *Diário Da República*, 1.a Série - N.º 111. Obtido 21 de Abril de 2024, de <https://files.dre.pt/1s/2018/06/11100/0243802460.pdf>
- DEFRA. (2010). Odour Guidance for Local Authorities, UK. Obtido: 12 de Março de 2024, de [Withdrawn] Odour guidance for Local Authorities - GOV.UK

- Demirbas, A. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*, pp. 2239-2249. Obtido: 10 de Março de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.010>
- Demirbas, A., Rehan, M., Al-Sasi, B., & Nizami, A.-S. (s.d.). Evaluation of natural gas hydrates as a future methane source. *Petroleum Sci.* 34 (13), pp. 1204-1210. Obtido: 10 de Março de 2024, de DOI:10.1080/10916466.2016.1185442
- DEPA. (2002a). Guidelines for Air Emission Regulation. Limitation of Air Pollution from Installations - Environmental Guidelines Nr. 1. Danish Environmental Protection Agency, Denmark, p. 117. Obtido: 12 de Abril de 2024, de The Guidelines for Air Emission Regulation, Danish Environmental Protection Agency
- DEPA. (2009). Order Amending the Order on Permits and Approvals Etc. For Livestock Farms. Order No 294 of 31 March 2009. Danish Environmental Protection Agency. Obtido: 12 de Abril de 2024, de Order amending the Order on permits and approvals etc. for livestock farms
- Department for Environment Food and Rural Affairs. (2010). Odour Guidance for Local Authorities. London. Obtido: 13 de Abril de 2024, de https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/645286/pb13554-local-auth-guidance-100326.pdf
- DIAS, A. (2005). Fotoionização de Moléculas e Átomos. Universidade Nova de Lisboa. Obtido: 14 de Abril de 2024, de Microsoft Word - Tese_AAD_imp_par_V7.doc
- DMAV. (2005). (Departamento de Medio Ambiente y Vivienda). Direccion General de Calidad Ambiental. Generalidad de Catalunã. Borrador del anteproyecto de ley contra la contaminacion odorífera. DMAV, Barcelona, p. 26. Obtido: 12 de Abril de 2024, de Direccion General de Calidad Ambiental. Gobierno de Aragón
- EBB. (2008). European Biodisel Board- Conselho Europeu de Biodiesel. Obtido: 15 de Março de 2024, de Home - European Biodiesel Board (EBB) European Biodiesel Board
- EPA. (1994). Guide to Septage Treatment and Disposal. Chapter 12 Odor Control. Obtido: 13 de Abril de 2024, de [guide-septage-treatment-disposal.pdf](#)
- EPA. (2024). Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods. Obtido 22 de Outubro de 2024, de <https://clu-in.org/download/issues/vi/VI-passive-samplers-600-R-14-434.pdf>.
- EPA. (2024). Technical Overview of Volatile Organic Compounds | US EPA. Obtido 16 de Outubro de 2024, de <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overviewvolatile-organic-compounds>.

- EPD. (2016). Environmental Protection Department. Guidelines on Choice of Models and Model Parameters. Obtido: 11 de Maio de 2024, de <http://www.epd.gov.hk/>.
- Estrada, J. M., Lebrero, R., Quijano, G., Kraakman, N. J. R., & Munoz, R. (2013). Strategies for Odour Control. In V. Belgiorno, V. Naddeo, & T. Zarra (Eds.), *Odour Impact Assessment Handbook 1rd Edit*, pp. 85–123. West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd. Obtido: 20 de Maio de 2024, de [https://books.google.pt/books?hl=ptPT&lr=&id=Z8YQu2fTUM4C&oi=fnd&pg=PA85&dq=Strategies+for+Odour+Control.&ots=XKpbmu7QOH&sig=SYiG_uZdXrxq_c1hAjOrsLVHLHY&redir_esc=y#v=onepage&q=Strategies for Odour Control.&f=false](https://books.google.pt/books?hl=ptPT&lr=&id=Z8YQu2fTUM4C&oi=fnd&pg=PA85&dq=Strategies+for+Odour+Control.&ots=XKpbmu7QOH&sig=SYiG_uZdXrxq_c1hAjOrsLVHLHY&redir_esc=y#v=onepage&q=Strategies+for+Odour+Control.&f=false)
- Estrada, J. M.; Kraakman, N. J. R. B.; Muñoz, R.; Lebrero, R. A Comparative Analysis of Odour Treatment Technologies in Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science & Technology*, v. 45 (3), p. 1100-1106, 2011. Obtido: 15 de Abril de 2024, de DOI: 10.1021/es103478j
- Eurofins. (2012). Como medir odores? – Seminário Odores, Medição, Controlo e Gestão. 2012. Obtido: 5 de Maio de 2024, de [Medição de odores | Observatório Odor](#)
- European Committee for Standardization. (2022). EN 13725:2022. Stationary Source Emissions—Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. Madrid, Spain: European Standardization Committee for Stationary Source Emissions. Obtido: 10 de Abril de 2024, de [CEN - EN 13725 - Stationary source emissions — Determination of odour concentration by dynamic olfactometry and odour emission rate | GlobalSpec](#)
- Fernandes, A. C., Guerra, M., Ribeiro, R., & Rodrigues, S. (2015). Relatório do Estado Ambiente 2015. Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido; 7 de Março de 2024, de [relatorioestadoambiente2017compressed-ilovepdf-compressed.pdf](#)
- Fortunato, J. (2022). Estratégia de Controlo de Emissões Fugitivas com Origem em Fontes Difusas - Caso de estudo na indústria de extração de óleos vegetais. Obtido: 19 de Abril de 2024, de [Dissertacao a Submeter \(sem anexos confidenciais\).pdf](#)
- Freeman, T., & et Cudmore, R. (2002). Review of Odor Management in New Zealand. *Air Quality Technical Report No.24*, New Zealand Ministry of Environment, Wellington, New Zealand. Obtido: 14 de Abril de 2024, de https://www.researchgate.net/publication/304498006_Principais_metodologias_de_avaliacao_fisico-quimica_e_olfatometrica_de_compostos_organicos_volateis_COV_e_odorantes_-_uma_breve_revisao
- Gonçalves, N. (2022). Manual Técnico- Receção dos Colaboradores.

- Hajjari, M., Tabataei, M., Aghbashlo, M., & Ghanavati, H. (2017). A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on the waste-oil biodiesel utilization. Em *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 445-464. Obtido: 10 de Março de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.034>
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne*. Obtido: 10 de Abril de 2024, de <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:20808142>
- ISU. (2004a). *The Science of Smell Part 1: Odor perception and physiological response*. Iowa State University – University Extension. Obtido: 13 de Abril de 2024, de [PM1963A.pdf](#)
- Izquierdo, C., Capelli, L., Arias, R., Diaz, C., Arias, R., & Seoane, N. (2019). Analysis of existing regulations in odour pollution, odour impact criteria 1. Obtido: 15 de Maio de 2024, de [D2.1_Review-on-odour-pollution-measurement-abatement_v3.2.pdf](#)
- Invernizzi M., Ilare J., Capelli L., Sironi S. (2018). Proposal of a method for evaluating odour emissions from refinery storage tanks, *Chemical Engineering Transactions*, 68, 49-54. Obtido: 14 de Maio de 2024, de DOI: 10.3303/CET1868009.
- JORF. (2003). Arrêté e du 12 février 2003 relatif aux prescriptions applicables aux installations classees soumises á autorisation sous la rubrique 2730 traitement de sous-produits d'origine animale, y compris debris, issues et cadavres, à l'exclusion des activites visées par d'autres rubriques de la nomenclature, des établissements de diagnostic, de recherche et d'enseignement. J. Off. de Républ. Française.
- JORF. (2008). Arrêté du 22/04/08 fixant les règles techniques auxquelles doivent satisfaire les installations de compostage soumises a autorisation en application du titre Ier du livre V du code de l'environnement. JORF n° 114 du 17 mai 2008. J. Off. de Republ. Française.
- Lacey, M., Schirmer, W., Lisboa, H. (2008). A olfatometria como ferramenta na verificação da eficácia de neutralizador de odor industrial, *Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrária e Ambientais*, 2008, v. 4, p. 368 – 382. Obtido: 14 de Maio de 2024, de https://www.researchgate.net/publication/237361796_A_olfatometria_como_ferramenta_na_verificacao_da_eficacia_de_neutralizador_de_odor_industrial
- Laconde, T. (2018). Fugitive emissions: a blind spot in the fight against climate change. *Global Observatory on Non-State Climate Action, Book 1(Sector-based action)*, pp. 106-117. Obtido: 14 de Maio de 2024, de https://www.climate-chance.org/wp-content/uploads/2018/12/book-1-sector-basedaction_complet.pdf
- Lebrero, R., Bouchy, L., Stuetz, R., & Muñoz, R. (2011). *Odor Assessment and Management in Wastewater Treatment Plants: A Review*. Obtido: 13 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1080/10643380903300000>

- Lisboa, H. D. M, Guillot, J.-M., Fanlo, J.-L., Le Cloirec, P. (2006). Dispersion of odorous gases in the atmosphere d Part I: modeling approaches to the phenomenon. *Sci. Total Environ.* 361, 220-228. Obtido: 15 de Março de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.05.010>
- Manitoba Conservation. (2006). Air Dispersion Modelling Protocol for Assessing *Odour Impacts in Manitoba - Draft*. Air Quality Section Programs Division. Report nº. 2006-0x, p. 11. Obtido: 19 de Abril de 2024, de Guidance on the Preparation of an Air Quality Modeling Protocol
- Marcillo, A., Jakimovska, V., Widdig, A., & Birkemeyer, C. (2017). Comparison of two common adsorption materials for thermal desorption gas chromatography – mass spectrometry of biogenic volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A*, 1514, 16–28. Obtido: 14 de junho de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.005>.
- McGinley, M.A., McGinley, C.M. (2014). An overview of odour regulation throughout North America. In: Proceedings of the 1st International Seminar of Odours in the Environment. Olores.Org, Santiago, Chile. Obtido: 14 de Março de 2024, de Olores.org - An overview of odour regulation throughout North America
- McGinley, M.A., McGinley, C.M., Mann, J. (2000). Olfactomatics: Applied Mathematics for Odor Testing. Proceedings of the Odors and VOC Emissions. Water Environmental Federation, Cincinnati, OH. Obtido: 10 de Abril de 2024, de <http://www.fivesenses.com/Documents/Library/29 Olfactomatics Applied Math.pdf>
- Mendes, L. (2012). Emissão e Controlo de Odores em Aterros Sanitários. Universidade de Aveiro. Obtido: 12 de Abril de 2024, de <http://hdl.handle.net/10773/9586>
- Munir, M. (2018). The Standard EN 16841:2016 on ambient odour measurement has been finally ratified. Obtido: 9 de Abril de 2024, de http://olores.org/index.php?option=com_content&view=article&id=613:the-standard-en-16841-2016-on-ambient-sampling-has-been-finally-ratified&catid=25&Itemid=296&lang=en
- Nevers, N. (1995). Air Pollution Control Engineering, 3rd. Obtido: 1 de Abril de 2024, de Air Pollution Control Engineering: Third Edition - Noel de Nevers - Google Livros
- Nicell, J. A. (2009). Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment*, 43(1), 196– 206. Obtido: 12 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.033>
- Nicolay, X. (2006). Odours in the Food Industry. Integrating Safety and Environment Knowledge into Food Studies towards European Sustainable Development. New York: SPRINGER. Obtido: 12 de Abril de 2024, de <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-0-387-34124-8.pdf>

- Odortech, (2015). Guia de caracterização de Odores em Portugal. Obtido: 10 de Abril de 2024, de Relatório Final – Programa de Monitorização de Odores no Ecoparque da Abrunheira
- Odournet. (2024). Tratamento de emissões de odores em refinarias. Obtido: 5 de Abril de 2024, de <https://www.odournet.com/pt-pt/ambiental/sectores-industriais/tratamento-de-emissoes-de-odores-de-refinarias/>.
- Oliva, G., Cangialosi, F., Grimaldi, M., Fasolino, I., Belgiorno, V., Naddeo, V., Zarra, T. (2024). Urban odour annoyance management: An advanced embedded system for real-time monitoring enhanced by citizen science, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 9, 100712, ISSN 2666-0164. Obtido: 10 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100712>.
- Okorie, D. I., & Wesseh, P. (2023). *Journal of Cleaner Production*. "Fossil fuel subsidy removal, economic welfare, and environmental quality". Obtido: 14 de Maio de 2024, de DOI:10.1016/j.strueco.2023.05.012
- Polvara, E., Capelli, L., & Sironi, S. (2021). Review on odour pollution and its relationship with chemical compounds and health issues. Obtido: 15 de Abril de 2024, de D2.6_chemical-compounds_v3.9.docx.
- Ranzato, L., Barausse, A., Mantovani, A., Pittarello, A., Benzo, M., & Palmeri, L. (2012). A comparison of methods for the assessment of odor impacts on air quality: field inspection (VDI 3940) and the air dispersion model CALPUFF. *Atmospheric Environment*, v. 61, pp. 570–579. Obtido: 15 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.009>
- Roza, F., & Freitas, L. (2010). Balanço Das Emissões De Gases Do Efeito Estufa (Gee) Na Cadeia Completa De Produção Do Biodiesel De Soja. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. Obtido: 16 de Maio de 2024, de <http://hdl.handle.net/11422/7470>
- Rudolph, R. (2015). Development of an Odour Management Strategy Framework in Relation to Oil Sands Development. Alberta. Obtido: 9 de Abril de 2024, de <https://open.alberta.ca/publications/9781460147368>
- Schirmer, W. N., & Oliveira, G. (2010). Desodorização De Efluentes Líquidos Tratados Em Leito De Zona De Raízes. “Wetlands”. *Tecno-Lógica*. Obtido: 25 de Maio de 2024, de DOI:10.17058/TECNOLOG.V14I1.1146
- Schirmer, W. N. (2004). Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Obtido: 25 de Maio de 2024, de <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/87401>

- SEPA. (2010). Scottish Environmental Protection Agency (SEPA). Odour Guidance 2010 – Version 1. Obtido: 5 de Abril de 2024, de Odour | Scottish Environment Protection Agency (SEPA)
- Settimo, G., & Avino, P. (2024). State-of-art of the legislation on odour emissions with a focus on the Italian studies. *Environmental Pollution*. Obtido: 16 de Abril de 2024, doi: 10.1016/j.envpol.2024.123525. Epub 2024 Feb 7.
- Scientific Instrument Services (SIS). (2024). Tenax® TA Adsorbent Resin. Obtido 22 de julho de 2024, de <https://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>.
- Shusterman, D. (1992). Critical review: the health significance of environmental odor pollution. *Arch. Environ. Health* 47, pp. 76–87. Obtido: 17 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1080/00039896.1992.9935948>
- Singh, N., Saluja, R. K., Rao, H., Kaushal, R., Gahlot, N. K., Suyambulingam, I., Suchart, S. (2024). *Energy Conversion and Management*. "Progress and facts on biodiesel generations, production methods, influencing factors, and reactors: A comprehensive review from 2000 to 2023". Obtido: 12 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118157>
- Sucker, K., Both, R., & Winneke, G. (2009). Review of adverse health effects of odours in field studies. *Water Science & Technology* 59.7, pp. 1281-1289. Obtido: 12 de Abril de 2024, de DOI: 10.2166/wst.2009.113
- UN. (2018). Decisão De Execução (Ue) 2018/1147 Da Comissão de 10 de agosto de 2018. Obtido: 18 de Abril de 2024, de DOI: C(2018)5070/968968
- USEPA. (2004). Guideline - odour impact assessment from developments. United States Environmental Protection Agency (EPA). Obtido: 19 de Abril de 2024, de [bing.com/ck/a?!&&p=2e2f96e569ef9938b68d77e7ff40befccdbf5c8e238bfbd78686d72e82d35e87JmltdHM9MTczMDI0NjQwMA&pbn=3&ver=2&hsh=4&fclid=2395037a-2d34-61e4-0e55-171a2c466054&psq=USEPA.+\(2004\).+Guideline+-+odour+impact+assessment+from+developments.+United+States+Environmental+Protection+Agency+\(EPA\).&u=a1aHR0cHM6Ly93d3cucHVibGljYXRpb25zLnFsZC5nb3YuYXUvZGF0YXNldC81MjA0ZW5y0wOTkxLTRmZDktYWU3ZC1iNzc3NGY2MGJlY2IvcmlvZ3VzY2UvMWI0YWI3N2QtYzQ4NS00YTtk5LWFkMDAtYjA5N2UyMmI1NjA1L2Rvd25sb2FkLzYzLnBkZg&ntb=1](https://www.bing.com/ck/a?!&&p=2e2f96e569ef9938b68d77e7ff40befccdbf5c8e238bfbd78686d72e82d35e87JmltdHM9MTczMDI0NjQwMA&pbn=3&ver=2&hsh=4&fclid=2395037a-2d34-61e4-0e55-171a2c466054&psq=USEPA.+(2004).+Guideline+-+odour+impact+assessment+from+developments.+United+States+Environmental+Protection+Agency+(EPA).&u=a1aHR0cHM6Ly93d3cucHVibGljYXRpb25zLnFsZC5nb3YuYXUvZGF0YXNldC81MjA0ZW5y0wOTkxLTRmZDktYWU3ZC1iNzc3NGY2MGJlY2IvcmlvZ3VzY2UvMWI0YWI3N2QtYzQ4NS00YTtk5LWFkMDAtYjA5N2UyMmI1NjA1L2Rvd25sb2FkLzYzLnBkZg&ntb=1)
- VDI. (1992). Verein Deutscher Ingenieure. VDI 3882 Part 1: Olfactometry: Determination of Odour Intensity. Beuth Verlag GmbH, Berlin. Obtido: 9 de Abril de 2024, de VDI 3882 Blatt 1 - Olfactometry - Determination of odour intensity

- VDI. (1993). Verein Deutscher Ingenieure. VDI 3883 Part 2: Effects and assessment of odours: Determination of Annoyance Parameters by Questioning Parameters. Beuth Verlag GmbH, Berlin. Obtido: 9 de Abril de 2024, de [2544050.pdf](#)
- VROM. (2007). De Minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. De Staatssecretaris van Verkeer en Waterstaat. Activiteitenbesluit milieubeheer. 19 oktober 2007, Geldend van 01-01-2013 t/m heden. 's-Gravenhage, Nederland. Obtido: 9 de Abril de 2024, de [wetten.nl - Regeling - Besluit mandaat, volmacht en machtiging VROM 2007 - BWBR0021789](#)
- Wang, Y., Shao, L., Kang, X., Zhang, H., Lü, F., & He, P. (2023). Journal of Environmental Management. A critical review on odor measurement and prediction. Obtido: 12 de Abril de 2024, de <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117651>
- WHO. (1987). "Air quality guidelines for Europe". World Health Organisation (WHO) Regional Publications, European Series No 23. Obtido: 9 de Abril de 2024, de ISBN: 9789289013581

Anexos

Anexo A- Reações necessárias para a produção de biodiesel

As Figura 19A-1 e Figura 20A-2 apresentam as reações químicas de esterificação e transesterificação, respetivamente, necessárias para a produção de biodiesel.

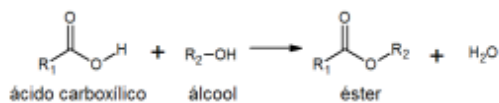


Figura 19 Reação de esterificação de ácidos gordos.
Fonte: (Gonçalves, 2022)

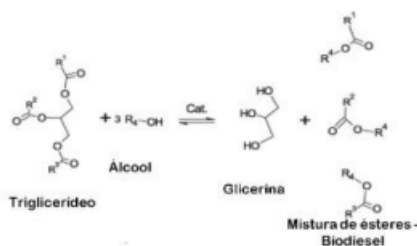


Figura 202 Reação de transesterificação de ésteres complexos.
Fonte: (Gonçalves, 2022)

Anexo B- Exemplo do cálculo do caudal

A partir da equação 2, é possível calcular o caudal difuso de cada ponto considerado. Na Figura seguinte apresenta se, por exemplo, os cálculos para definir o caudal difuso do **ponto ED 1**:

Dados: $V_D = 0,2$; $A_E = 0,036 \text{ m}^2$

$$Q_{difuso} = V_D * A_E <=>$$

$$Q = 0,2 * 0,036 = 25,92 \text{ m}^3/\text{s}$$

Anexo C- Processo de conversão de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em ppb

O método de conversão de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em ppb esta apresentado na seguinte equação:

$$\text{Concentração}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{massa molecular} * \text{concentração (ppb)}}{\text{volume molar}} \quad \text{Eq. 3}$$

*O volume molar a 1 atm e 25°C é igual a 24,45 L.