

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo das emissões gasosas por processos de desodorização

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Vera Mónica Almeida de Sousa



Departamento de Engenharia Química



Efacec Ambiente

Orientador na FEUP: **Dra. Olga Nunes**

Orientador na empresa: **Eng.^a Amélia Fonseca**

10 de Julho de 2009

Agradecimentos

Esta Tese de Mestrado representa o culminar de toda uma etapa de aprendizagem e aplicação de conhecimentos adquiridos ao longo do curso em Engenharia Química. Mas, muito além do assimilar de toda a ciência, representa o realizar de vários objectivos pessoais. Muito além de um trabalho pessoal, reflecte a ajuda e ensinamentos de um conjunto de colegas e amigos, que sem eles seria impossível a conclusão de mais uma meta. Recordarei com enorme agrado todas as experiências únicas que me foram proporcionadas durante todo o meu percurso académico, incluindo sem a menor dúvida a presença num ambiente empresarial.

Agradeço sinceramente, à Dra. Olga Nunes a possibilidade de realizar o estágio na Efacec Ambiente, que conduziu a esta tese. Além desta oportunidade, agradeço todo o apoio, ajuste, disponibilidade e principalmente toda a amizade com que orientou a generalidade do estágio.

Em particular, no planeamento de experiências, agradeço ao professor Adélio Mendes, que co-orientou todas as etapas do trabalho de campo, o seu apoio e dedicação no decorrer de todas as experiências.

Agradeço toda a simpatia e ajuda de todos os colegas da Efacec Ambiente, em particular a orientação e correcção da Eng.^a Amélia Fonseca e da Eng.^a Isabel Saraiva que estiveram sempre presentes nos momentos que necessitei.

Relativamente ao trabalho de campo realizado na ETAR de Matosinhos, agradeço toda a disponibilidade e apoio do Sr. José Machado, da analista Mara Monteiro e todos os demais funcionários.

Agradeço finalmente todo o apoio e alento dos familiares e amigos, principalmente aos meus pais, que estiveram sempre presentes nos piores e melhores momentos. Para todos o meu MUITO OBRIGADA.

A Efacec ^[c]



Com mais de 100 anos de história, o Grupo Efacec teve a sua origem na “Moderna”, empresa nascida em 1905. Constituída em 1948, a Efacec, maior Grupo Eléctrico Nacional de capitais portugueses, tem cerca de 4000 colaboradores e factura aproximadamente 500 milhões de euros, estando presente em mais de meia centena de países e exportando cerca de metade da sua produção. O seu portfólio de actividades, sustentador de uma abordagem cada vez mais Sistema/Integradora satisfazendo as necessidades actuais do mercado e rentabilizando as várias valências do Grupo, encontra-se organizado, na actualidade em várias áreas de competência:

Energia: Transformadores; Aparelhagem de Tensão; *Servicing* de Energia.

Engenharia e Serviços: Engenharia; Automação; Manutenção; Ambiente; Renováveis.

Transportes e Logística: Transportes; Logística.



Figura 0.1: Instalações antigas da Efacec (esquerda) e instalações actuais na Maia (direita).

A Efacec Ambiente, S.A. foi constituída há 36 anos e é uma das empresas líderes neste sector de mercado nacional e aspira a uma posição de crescente afirmação a nível internacional com projectos na Argélia, Moçambique e Roménia, entres outros. As competências da Efacec na área ambiental enquadram-se em dois domínios fundamentais, Água (projecto e concretização de sistemas de tratamento de água e efluentes) e Ar (na estruturação de sistemas de despoeiramento, de lavagem de gases, de aquecimento, de ventilação e de ar condicionado).

Este estágio de projecto foi desenvolvido em ambiente empresarial inserido na Efacec Ambiente no pólo da Maia, no domínio do estudo de emissões gasosas de compostos odoríficos com um acompanhamento específico na ETAR de Matosinhos.



Figura 0.2: Instalações da ETAR de Matosinhos (esquerda) e maqueta das instalações (direita).

Resumo

Existem vários sistemas de desodorização que podem ser utilizados em Estações de Tratamento de Águas Residuais. A escolha do processo a implementar depende da quantidade e qualidade dos compostos odoríficos a remover, e, das propriedades exigidas para o ar libertado para a atmosfera, uma vez que existem processos que se revelam económica e ambientalmente mais rentáveis do que outros.

Esta tese pretende estudar os dois processos de desodorização existentes na ETAR de Matosinhos em termos de monitorização das emissões gasosas de amoníaco e sulfureto de hidrogénio, antes e após o tratamento do ar odorífico. Ambiciona analisar e comparar as eficiências de remoção dos compostos em estudo nos dois sistemas em observação.

Os sistemas em estudo, sob a exploração da Efacec Ambiente S.A., tratam o ar por processos físico-químicos. O sistema de lavagem química é constituído por duas torres verticais que funcionam em série, e, eliminam simultaneamente os compostos azotados e os sulfurados. O sistema de adsorção por filtros de carvão activado está preparado para remover ambos os compostos. Estes sistemas são alimentados com ar de locais distintos. Para o sistema de desodorização por via química é aspirado o ar do edifício da obra de entrada, dos desarenadores e desengorduradores e dos decantadores. O ar proveniente do edifício de desidratação de lamas é conduzido para a coluna de carvão activado. Os espessadores possuem uma aspiração dividida para ambos os sistemas.

Através da monitorização dos sistemas foram calculadas as respectivas eficiências de remoção e estudou-se as respostas dos parâmetros de controlo, (pH e potencial redox), no caso da lavagem química e a capacidade máxima de adsorção para o carvão activado.

Verificou-se que o composto de maior ocorrência na ETAR, em todas as etapas de tratamento monitorizadas é o H_2S . O NH_3 foi detectado em pequenas concentrações nas instalações cobertas pelo sistema de desodorização química. Na monitorização da coluna de carvão activado, a concentração deste composto acompanhou a do H_2S .

A eficiência de remoção de gases no sistema químico não se manteve constante, variando entre 29 e 100%. No entanto, os valores de eficiência inferiores a 98% constituíram apenas 32 % do total de valores medidos. O sistema de carvão activado foi mais eficiente, conservando-se no valor de 100 %. O ar libertado pelos sistemas cumpre a legislação.

O carvão activado utilizado funciona essencialmente como catalisador da reacção de oxidação do sulfureto de hidrogénio.

Palavras-chave:

Desodorização, ETAR, Lavagem química, Carvão activado, Eficiência de Remoção, pH, potencial redox

Abstract

There is a large variety of deodorization systems for the effective treatment of odorous emissions in sewage treatment plants. The choice on the process to implement depends on the quantity and quality of odoriferous compounds to remove, and the properties required for the air released into the atmosphere, as there are processes which are environmentally and economically more profitable than others.

This thesis aims to study the two processes of deodorization in the Wastewater treatment of Matosinhos in terms of monitoring of ammonia and hydrogen sulfide emissions before and after treatment of malodorous air. Aims to analyze and compare the efficiencies of removal of the compounds in study in the two systems under evaluation.

These systems, under the operation of Efacec Ambiente S.A., treat air by physical-chemical processes. The chemical system consists of two vertical towers operating in series, that removes both sulfur and nitrogen compounds. The system of adsorption by activated carbon is prepared to remove both compounds. These systems are fed with air from different locations. The air of the headworks, the settling basins / degreasers and clarifiers is exhausted into the system of chemical deodorization. The air from the building of mechanical dewatering is introduced into the column of activated carbon. The aspiration of the thickeners is divided between the two systems.

Through the monitoring of these systems, the removal efficiencies were calculated and the responses of the control parameters (pH and oxidation reduction potential, ORP) for the chemical scrubbers, and the adsorption capacity of the activated carbon were studied.

It was found that the compound of highest occurrence in the plant at all stages of treatment is H_2S . The NH_3 was detected in only low concentrations in the installations covered by the system of chemical deodorization. In monitoring the column of activated carbon, the concentration of this compound followed the one of H_2S .

The removal efficiency of gases in the chemical system did not remain constant, ranging between 29 and 100%. However, efficiency values of less than 98% occurred only 32% of the measured values. The system of activated carbon was more efficient, as values of 100% were always observed. The air released by the systems complies with legislation.

The activated carbon used mainly works as a catalyst of the oxidation reaction of hydrogen sulfide.

Keywords: Deodorization, WWTP, chemical scrubber, activated carbon, removal efficiency, pH, oxidation reduction potential

Índice

Índice	i
Notação e Glossário	iii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento histórico dos sistemas de desodorização	1
1.2 Odores	1
1.3 Contributos do trabalho	2
1.4 Organização da tese.....	2
2 Estado actual dos sistemas de desodorização	4
2.1 A problemática dos odores nas ETARs	4
2.2 Origem dos odores nas ETARs	5
2.3 Controlo de odores	8
2.4 Tratamento do ar odorífero	9
2.5 Sistemas de desodorização	10
2.6 Sistemas de desodorização em Portugal Continental	15
3 Métodos	17
3.1 Sistemas de desodorização na ETAR de Matosinhos	17
3.2 Locais de medição da concentração dos gases.....	20
3.3 Quantificação de gases	23
4 Lavagem química (oxidação)	27
4.1 Resultados da monitorização	27
5 Adsorção em filtros de carvão activado.....	36
5.1 Resultados da monitorização	36
5.2 Capacidade de adsorção.....	39
6 Conclusões.....	42
7 Avaliação do trabalho realizado	43
7.1 Objectivos realizados	43
7.2 Outros trabalhos realizados.....	43

7.3	Limitações e trabalho futuro	44
7.4	Apreciação final.....	44
	Referências	45
Anexo 1	Documentação técnica dos sistemas de desodorização	47
Anexo 2	Registo real das monitorizações	53
Anexo 3	Medidores portáteis	57
Anexo 4	Operações de manutenção e limpeza das torres de lavagem química	60
Anexo 5	Levantamento mensal/diário dos gráficos: C_{in} H_2S vs tempo	65
Anexo 6	Figura da supervisão	75
Anexo 7	Ficha de especificações do carvão activado.....	76
Anexo 8	Fichas de segurança dos compostos	77

Notação e Glossário

C	Concentração dos gases	ppm
m	Massa	kg
Q	Caudal	m ³ /h
q	Concentração adsorvida em equilíbrio	g/mL
t	Tempo	h
V	Volume	L
M_w	Massa molecular	g/mol

Letras gregas

ρ	Massa volúmica
--------	----------------

Lista de Siglas

ETAR	Estação de tratamento de águas residuais	
ER	Eficiência de remoção	%
VLE-CD	Valor limite de exposição por curta duração	ppm
NAC	Nível admissível de concentração	ppm
OE	Obra de entrada	

1 Introdução

1.1 Enquadramento histórico dos sistemas de desodorização

Os primeiros sistemas de desodorização datam dos inícios do século XIX, onde os principais métodos se limitavam a utilizar processos físico-químicos (adsorção por filtros de carvão activado e lavagem química). A meio do século, nos anos 50, surgiram as primeiras tentativas de utilização de processos biológicos. ^[5]

Nos últimos anos, o número de sistemas de desodorização instalados em Estações de Tratamento de Águas Residuais, aumentou consideravelmente como solução aos problemas ambientais emergentes. A implementação de normas por decreto-lei conduziu a alterações substanciais no controlo das emissões gasosas.

Presentemente, a desodorização biológica é o sistema mais popular pela sua simplicidade em termos processuais e económicos, ainda que em Portugal não esteja firmemente implementada.

1.2 Odores

A ocorrência de odores em Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas (ETARs) tem origem na degradação da matéria orgânica presente nas águas residuais e/ou em descargas de afluentes industriais que contenham compostos odoríficos. Os principais compostos odoríficos são o sulfureto de hidrogénio e o amoníaco que têm origem na actividade biológica anaeróbia que ocorre durante o transporte e tratamento das águas.

Actualmente, o controlo e a limitação da ocorrência de odores constitui uma das maiores preocupações associadas à concepção e dimensionamento das ETARs, por um lado por questões que se relacionam com o impacte ambiental, e, por outro, por questões de segurança e saúde quer dos trabalhadores, quer dos visitantes ocasionais, quer da população vizinha circundante.

O controlo de odores é efectuado, na generalidade dos casos, através do recurso a técnicas de absorção gás-líquido (lavagem química), adsorção gás-sólido (carvão activado), ou biofiltração, de forma a garantir uma redução significativa das concentrações de amoníaco e sulfureto de hidrogénio.

1.3 Contributos do Trabalho

O projecto centrou-se na monitorização das emissões gasosas de sulfureto de hidrogénio e de amoníaco. Foram estudados os sistemas de desodorização instalados na ETAR de Matosinhos (adsorção em filtros de carvão activado e lavagem química), suas características e comparação em termos de eficiência e qualidade do processo.

Ao longo do projecto, foi realizado um acompanhamento das operações de manutenção e limpeza às torres de lavagem química e das calibrações efectuadas aos sensores de gases que se encontram a jusante e a montante destas. Relativamente a estas torres, foi efectuada uma análise aos parâmetros de controlo destas, pH e potencial de oxidação redução (rH). O modo como estes se relacionam entre si e com a concentração de H_2S , permitiu compreender o modo de funcionamento do processo.

Relativamente à torre de adsorção em filtros de carvão activado, calculou-se a capacidade máxima de adsorção para o H_2S . Este valor permitiu concluir que o tipo de carvão utilizado neste sistema funciona essencialmente como catalisador.

1.4 Organização da Tese

A presente tese divide-se em três secções:

- Estado actual dos sistemas de desodorização:

Em que se adverte para os problemas decorrentes dos odores em ETARs, se explica a origem destes e o porquê da sua ocorrência. Sintetiza-se os conceitos base dos sistemas de desodorização e realiza-se uma análise do estado actual dos processos em Portugal Continental.

- Métodos:

Em que se apresentam os esquemas da ETAR que indicam os locais onde se aspira o ar odorífero e onde este vai ser tratado, os locais onde se registam automaticamente as concentrações dos gases e os locais onde se efectuaram as medições pontuais. Descrição do procedimento efectuado nas medições (quantas vezes por dia, e as horas escolhidas). Apresentam-se os sistemas de desodorização instalados na ETAR de Matosinhos e as suas principais características.

- Lavagem química (oxidação):

Em que se expõem os resultados da monitorização e se analisam os vários aspectos que influenciam a eficiência de remoção dos compostos em estudo (H_2S e NH_3). Realiza-se um estudo das respostas dos parâmetros, pH e potencial de oxidação redução, à quantidade de sulfureto de hidrogénio que é aspirada e inserida dentro das torres.

- Adsorção em filtros de carvão activado:

Em que se apresentam os resultados da monitorização e discussão dos valores apresentados. Realiza-se um estudo acerca da capacidade máxima de adsorção do carvão activado para o sulfureto de hidrogénio.

2 Estado actual dos sistemas de desodorização

2.1 A problemática dos odores nas ETARs

As ETARs além de atenderem aos padrões dos órgãos ambientais quanto à qualidade dos seus efluentes tratados, devem ser ambientalmente aceites pela comunidade. Um dos maiores problemas existente nas estações de tratamento, em relação à aceitação das populações vizinhas, é a produção de odores, que gera desconforto. Devido ao crescente desenvolvimento urbano é actualmente difícil afastar as ETARs dos aglomerados populacionais. Mesmo algumas instalações existentes, que outrora se encontravam afastadas de zonas habitacionais, estão hoje rodeadas pela presença humana. ^[9]

Deste modo os odores emitidos por estações de tratamento de águas residuais urbanas representam um problema potencial para a sua integração urbanística e ambiental. Por outro lado, os odores representam igualmente um perigo potencial para a saúde dos trabalhadores das ETARs, para a conservação das infraestruturas e para a eficiência de tratamento. Assim, o conhecimento sobre a sua ocorrência, contenção e tratamento é fundamental para a concepção, projecto e exploração das infraestruturas de saneamento.

Consequentemente, as leis relacionadas com as emissões gasosas tornaram-se restritas em muitos países nos últimos anos. Futuramente, a poluição do ar pode arruinar a reputação de uma empresa e diminuir a aceitação do produto.

O problema dos odores é muito complexo, e encontrar uma técnica de tratamento não é menos complicado. O sistema de tratamento deverá ser seleccionado de acordo com a composição química do ar e com as condições físicas da ETAR. É ainda necessário um conhecimento detalhado acerca das vantagens e desvantagens das várias tecnologias de tratamento das emissões. Assim, o projecto deve preconizar as disposições necessárias para minimizar as emissões de odores desagradáveis e prever o tratamento do ar contaminado. Ao nível da operação deve efectuar-se o controlo adequado das principais fontes de emissão. Assim consegue-se contrariar a ideia generalizada de que uma ETAR emite, necessariamente, odores incómodos e deve ser excluída das proximidades da malha urbana. ^{[9][15]}

2.2 Origem dos odores nas ETARs

Os odores têm origem na composição das águas residuais. Esta, se medianamente carregada apresenta uma composição de substrato propícia à formação de odores dado que inclui proteínas, hidratos de carbono, óleos e gorduras e ureia cuja hidrólise, oxidação ou decomposição microbiológica podem originar compostos odoríferos. O amoníaco tem a sua principal origem na decomposição da ureia, principal constituinte da urina. Por outro lado, a água residual contém entre 3 a 6 mg/L de enxofre incorporado na matéria orgânica e cerca de 4 mg/L de sulfatos (derivados de detergentes domésticos), pelo que os teores em enxofre apresentam-se em quantidade suficiente para promover a formação de odores, nomeadamente através da redução anaeróbia dos sulfatos a sulfuretos. Destes últimos resulta a formação do ácido sulfídrico (H_2S), que é o principal composto responsável pelos odores pois é o que se apresenta em concentrações mais significativas. A presença da forma não dissociada, H_2S , está condicionada a parâmetros como temperatura e pH. A pH baixo ($pH < 7$) torna-se o principal componente dissolvido. A quantidade de odores produzida ainda depende de parâmetros como carga orgânica, quantidade de oxigénio dissolvido, do processo de competição entre as bactérias sulfatorredutoras e metanogénicas, da extensão e das condições de escoamento na rede de drenagem (tempo de retenção hidráulico do líquido). Deste modo, descargas com temperatura elevada, elevada carga orgânica ou com compostos químicos reduzidos conduzem à diminuição da concentração do oxigénio dissolvido e contribuem para o estabelecimento de condições anaeróbias. A libertação destes compostos para a atmosfera depende da sua concentração, da área superficial exposta à atmosfera e do grau de turbulência do líquido. [10][19]

O sulfureto de hidrogénio é altamente tóxico e irritante, actuando sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. O grau de intoxicação depende da concentração do gás no ar, da duração, da frequência de exposição e da susceptibilidade individual. Este gás é altamente corrosivo e ataca as estruturas da ETAR e os equipamentos, o que resultará em custos de manutenção elevados. [12][17]

O amoníaco é um gás incolor com um odor acre, familiar à maioria das pessoas porque é utilizado em sais de cheiro e em produtos de limpeza doméstica (como por exemplo, produtos limpa vidros). Os problemas de saúde - irritação da pele, olhos, nariz, garganta e pulmões - estão normalmente associados a concentrações superiores a 35 ppm ou a tempos de exposição prolongados, tendo-se verificado que o corpo humano desenvolve alguma tolerância quando sujeito a exposições sucessivas. [2]

Valores limite de exposição para protecção da saúde

Em Portugal, as concentrações de poluentes atmosféricos em espaços confinados devem respeitar a Norma Portuguesa NP1796:2004, onde se encontra, para vários compostos químicos, o Valor Limite de Exposição (VLE), definido como o valor da concentração abaixo da qual se admite que a maioria dos indivíduos podem ser expostos sucessivamente, dia após dia, sem efeitos adversos na sua saúde. Este parâmetro é equivalente ao definido nos Estados Unidos da América como *Threshold Limit Value*.

Tabela 2.2.1: Valores limite de exposição dos trabalhadores ao NH_3 e H_2S . [2][3] (Anexo 8) [14]

Composto odorífero	NAC		VLE - CD	
	(mg/m^3)	(ppm)	(mg/m^3)	(ppm)
Amoníaco	18	25	24	35
Sulfureto de hidrogénio	14	10	21	15

NAC – nível admissível de concentração

VLE-CD – valor limite de exposição por curta duração

Características físico-químicas dos gases principais

As principais características dos dois compostos odoríficos mais significativos estão apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 2.2.2: Características dos principais compostos odoríficos associados às águas residuais. [19]

Composto odorífero	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Volatilidade a 25°C (ppm)	Valor limite de detecção (ppm)	Descrição do odor
Amoníaco	NH_3	17,04	Gás	0,037	Acre
Sulfureto de hidrogénio	H_2S	34,08	Gás	0,00047	Ovos podres

Fontes emissoras de odores nas ETARs

As principais fontes emissoras de odores de águas residuais são: as redes de colectores, os órgãos de pré-tratamento, os decantadores primários, as lagoas anaeróbias e os espessadores, digestores e sistemas de desidratação de lamas. A Tabela 2.2.3 descreve a origem e motivo do odor e o seu potencial odorífico em cada etapa de tratamento.

Tabela 2.2.3: Resumo dos locais onde ocorrem odores nas ETARs. [10]

Local ou Órgão de tratamento	Origem do odor e motivo	Potencial odorífico
Obra de entrada	Libertação de compostos odoríficos gerados no sistema de recolha e drenagem de águas residuais devido à turbulência nos canais e em pontos de transição	Elevado
Gradagem	Libertação de compostos odoríficos a partir da matéria putrescível removida nas grades	Elevado
Remoção de areia	Libertação de compostos odoríficos devido à remoção de matéria orgânica com a areia	Elevado
Tanques de equalização	Libertação de compostos odoríficos devido à acumulação de escumas e sólidos sedimentados	Elevado
Retorno de escorrências dos espessadores	Libertação de compostos odoríficos a partir das escorrências associadas aos processos de tratamento de lama	Elevado
Decantação primária	Libertação de compostos odoríficos no espelho de água e nos descarregadores associados à presença de matéria orgânica em decomposição	Moderado/elevado
Processos biológicos por biomassa fixa	Septicidade devido à oxigenação insuficiente, elevada carga orgânica, ou colmatação do meio filtrante	Moderado/elevado
Tanques de arejamento	Lamas recirculadas em estado séptico, caudais de escorrências odoríficas, elevada carga orgânica, mistura deficiente, oxigénio dissolvido insuficiente, deposição de sólidos	Baixo/moderado
Decantação secundária	Libertação de compostos odoríficos associados à presença de escumas e de lamas	Baixo/moderado
Espessamento, tanques de retenção de sólidos	Libertação de compostos odoríficos associados à presença de sólidos e de escumas na superfície dos órgãos, nos deflectores e caleiras, à turbulência nos deflectores e caleiras, ao aumento da temperatura	Moderado/elevado
Armazenamento de lama	Libertação de compostos odoríficos associada a uma mistura deficiente ou inexistente e à ocorrência de escumas	Moderado/elevado
Desidratação mecânica	Libertação de compostos odoríficos a partir dos sólidos desidratados devido ao teor em matéria putrescível. A adição de químicos promove a libertação de amoníaco	Moderado/elevado

Tabela 2.2.3: Resumo dos locais onde ocorrem odores nas ETARs (continuação). ^[10]

Local ou Órgão de tratamento	Origem do odor e motivo	Potencial odorífico
Transfega de lama	Libertação de compostos odoríferos durante a transfega das lamas armazenadas para os veículos de transporte	Elevado
Instalações de compostagem	Libertação de compostos odoríferos a partir dos sólidos compostados devido ao arejamento insuficiente e, ou à ventilação inadequada	Elevado
Estabilização química	Libertação de compostos odoríferos a partir dos sólidos estabilizados devido à produção de amoníaco resultante da reacção com a cal	moderado
Leitos de secagem de lama	Libertação de compostos odoríferos a partir dos sólidos desidratados devido ao excesso de matéria putrescível e, ou à estabilização insuficiente	Moderado/elevado

Em termos gerais, o sulfureto de hidrogénio é o composto de maior ocorrência em ETARs no ar da ventilação de locais com água residual bruta, da obra de entrada e tratamento preliminar, da decantação primária e dos gases da digestão das lamas. Por outro lado, a ocorrência de amoníaco é normalmente associada às operações de processamento de lamas.

2.3 Controlo de Odores

O controlo de odores inclui, por um lado, a redução das emissões (medidas preventivas ou de minimização) e, por outro, o tratamento do ar odorífero e a sua respectiva dispersão atmosférica (medidas curativas). A adopção das medidas de minimização pode não eliminar totalmente a ocorrência de odores nas ETARs mas permite a sua redução significativa e uma estimativa mais aproximada das necessidades de tratamento posterior, minimizando os respectivos custos de investimento e de exploração. ^[19]

Medidas preventivas:

- controlo na origem: inclui controlo de descargas de efluentes industriais, melhoria das operações de manutenção e limpeza e alterações operacionais ou de processo;
- concepção e projecto de uma ETAR na óptica da redução da incidência de odores: inclui a selecção do local, a selecção dos tipos de tratamento e hidráulica;
- tratamento da fase líquida: inclui a adição de químicos e o aumento da concentração em oxigénio.

Medidas curativas:

- agentes de disfarce ou de neutralização;
- Contenção e ventilação do ar odorífero: inclui coberturas de órgãos e o encerramento dos processos de tratamento em edifícios; inclui ventilação de extracção (pontual e geral) e de insuflação;
- Tratamento do ar odorífero: inclui tratamentos por absorção, por adsorção e por oxidação (térmica, biológica ou química);
- Descarga e diluição atmosférica: abrange a dispersão atmosférica e outras técnicas meteorológicas de controlo.

Contenção e condução do ar odorífero nas ETARs

A contenção dos odores numa ETAR inclui a instalação de coberturas ou pontos de recolha sobre as origens potencialmente odoríferas, sendo o ar odorífero conduzido ao processo de tratamento através de condutas e ventilador. Esta contenção é tanto mais eficiente quanto mais próxima da origem for a sua captura. A concepção de pontos de recolha de ar deverá ainda tomar em consideração que alguns gases se podem acumular junto ao tecto ou junto ao chão, dependendo da densidade e da temperatura, pelo que, alguns dos pontos de recolha, devem ser localizados em conformidade. ^{[10][19]}

2.4 Tratamento do ar odorífero

A concepção de instalações de tratamento de odores envolve, normalmente, os seguintes aspectos: ^{[8][10][19]}

- Caracterização do ar a tratar (caudal, temperatura, pressão, composição, teor em humidade, matéria particulada, fluidez, compostos presentes, solubilidade, absorvância, combustibilidade);
- Definição do quadro de qualidade relativamente aos gases tratados;
- Avaliação das condições climatéricas e atmosféricas locais;
- Selecção das tecnologias de tratamento de odores;
- Concepção e dimensionamento das várias tecnologias equacionadas;
- Avaliação económica de cada uma das tecnologias equacionadas.

As várias possibilidades para o tratamento de odores incluem:

- processos biológicos, nos quais a intervenção de microrganismos é responsável pela remoção dos compostos odoríferos através da sua decomposição e incorporação na biomassa; ^[10]

- processos químicos, que induzem a oxidação do H_2S usando NaOH e NaOCl , a remoção de amoníaco usando H_2SO_4 e a adsorção dos COVs usando carvão activado; ^{[10] [17]}
- processos físicos, nos quais a remoção dos compostos odoríficos do ar é materializada por transferência de massa, da fase gasosa para a fase líquida (absorção*) ou da fase gasosa para a fase sólida (adsorção**); ^[10]
- processos térmicos de combustão ou oxidação a elevadas temperaturas, que asseguram a destruição dos compostos odoríficos presentes no ar. ^[10]

* Absorção designa o processo pelo qual as moléculas na fase gasosa são transferidas para a fase líquida, podendo incluir uma dissolução física das moléculas no líquido ou uma reacção com um constituinte dissolvido no líquido.

**Adsorção designa o processo pelo qual as moléculas de um gás ou líquido são fixadas na superfície de um material sólido, através da formação de ligações físicas (mais reversíveis) ou químicas (menos reversíveis) entre as moléculas adsorvidas e o sólido adsorvente.

Entre as várias tecnologias disponíveis para o tratamento de odores, a Norma Europeia EN12255-9:2002 recomenda a oxidação biológica, a oxidação química, a adsorção e oxidação térmica.

Em função da concepção da ETAR, o tratamento de odores poderá estar concentrado num único local ou, pelo contrário, serem necessárias várias instalações de tratamento para cada grupo de operações e processos de tratamento. Por outro lado, em situações particulares poderá justificar-se dividir os fluxos de odores de acordo com as respectivas cargas e características e utilizar diferentes tecnologias para cada tipo. O projecto e selecção dos processos de tratamento adequados terá que atingir um óptimo onde a eficiência requerida é alcançada quando o custo efectivo for mínimo, usando uma tecnologia que é adaptada às condições específicas. ^{[8] [15]}

2.5 Sistemas de desodorização

Processos biológicos

Os primeiros trabalhos acerca destes sistemas, apareceram nos finais dos anos 50 e início dos anos 60 e interessaram a instalações da Alemanha Oriental e aos Estados Unidos da América. O mérito do desenvolvimento desta aplicação foi repartido, por *Thistlethwayte* (que usou filtros percoladores com gravilha ou esferas de vidro e inoculados com lamas activadas onde o ar contaminado por H_2S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ e $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ foi purificado em contracorrente com uma solução de nutrientes, com eficácias de remoção desde 40% até quase 100%) e por *Hartmann* (que demonstrou a importância de uma superfície húmida do filtro e uma boa distribuição do gás).^[5] A Alemanha e a Holanda foram os primeiros países

Europeus onde se construiu um número alargado de sistemas de tratamento biológico de gases. Nos anos 80, o mercado da biofiltração cresceu rapidamente e a década seguinte, foi a era dourada da investigação e desenvolvimento (I&D) da tecnologia biológica de tratamento de gases na Europa. Recentemente, as técnicas biológicas têm sido mais frequentemente aplicadas no controlo de emissões gasosas, pois esta técnica elimina muitos métodos clássicos químicos e físico-químicos. ^{[5][15][18]}

A oxidação biológica inclui processos físicos e biológicos que envolvem, respectivamente, a transferência dos compostos da fase gasosa para a fase líquida ou sólida e a sua posterior degradação por acção dos microrganismos em suspensão ou fixos a um suporte (biofiltro).

Em ETARs, os processos biológicos aplicados à remoção de odores mais utilizados incluem os biofiltros (*biofilters*), biofiltros humidificados (*biotrickling filters*) e biomassa em suspensão (*bioscrubbers*).

- **Biofiltros:** são descritos como reactores bioquímicos de leito fixo, onde o gás é tratado enquanto passa no leito do biofiltro. Os microrganismos fixam-se na superfície do leito e formam um biofilme no qual as substâncias são absorvidas. A gama óptima para se ter um meio de cultura orgânico biologicamente activo é 40% - 60% de humidade relativa. Ocorrem, simultaneamente processos de absorção / adsorção e de bioconversão. ^{[10][15]}
- **Biofiltros humidificados;** idênticos aos biofiltros com a excepção da humidade ser fornecida, em contínuo ou intermitentemente, através da aplicação de um líquido sobre o meio de enchimento (por exemplo pulverização de água residual tratada). Esse líquido é recirculado, prevendo-se, normalmente, a adição de nutrientes. Geralmente, os materiais de enchimento são instalados para permitir o contacto entre as duas fases. O processo de degradação toma lugar no líquido, geralmente água, ou no biofilme que cresce nos materiais de enchimento. Estas estruturas concedem não apenas a superfície para a transferência de massa mas também uma superfície adicional para os microrganismos se estabelecerem. ^{[10][15]}

O desempenho da biofiltração humidificada depende principalmente do tempo de retenção, da carga hidráulica máxima, do pH e das espécies de microrganismos presentes bem como da temperatura e do tipo de meio de enchimento. Poderá ser necessário um sistema adicional de arejamento para promover uma quantidade de oxigénio suficiente. ^{[7][15]}

As características mais importantes associadas ao meio filtrante incluem a porosidade, ter capacidade tampão e providenciar uma fonte de carbono. Estas características podem ser asseguradas através de uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos, entre os quais se incluem, respectivamente, o húmus, a turfa, composto, o solo, as lascas de madeira, as cascas de árvore, as pedras porosas, os materiais cerâmicos e plásticos de forma a garantir um espaço intersticial entre 40 a 80%, um teor em matéria orgânica de 35 a 55% e a capacidade de manter o pH entre 7 e 8. Quando se usa húmus, deverá adicionar-se periodicamente mais húmus para repor as perdas devido à conversão biológica. Os biofiltros com composto têm sido substituídos por biofiltros com terra e enchimentos sintéticos, pois estes últimos possuem um maior tempo de vida. Os biofiltros com enchimento sintético são mais promissores para o futuro por causa do seu baixo peso, pequeno tamanho e robustez. A profundidade do leito pode ir até 1,8 m e, dado que a remoção se dá nos primeiros 20% do leito, o uso de leitos mais profundos não é aconselhado. ^{[10][19]}

Os biofiltros podem ser projectados como abertos para a atmosfera ou fechados. Nos biofiltros abertos, a exposição directa do meio de cultura às condições atmosféricas pode influenciar a sua funcionalidade. Os biofiltros fechados são menos afectados pelas condições atmosféricas do que os abertos e também oferecem uma distribuição de mistura melhor, porque podem operar em condições de caudais baixos. Nestes casos, a água das correntes de ar saturado mistura-se com os primeiros pratos do material do biofiltro, enquanto que o excesso de água desce pela força da gravidade para níveis mais baixos. ^[15]

A técnica de biofiltração representa uma nova geração de tecnologias para o controlo da poluição do ar. Durante os últimos vinte anos, graças aos progressos alcançados na microbiologia e na engenharia de processo, a biofiltração tem ganho a confiança de um grande número de sectores industriais e tem sido aplicada cada vez mais. Estes sistemas possuem eficiências de remoção, no caso dos poluentes mais comuns, de cerca de >95%. ^[11]

Os baixos custos de operação, a simplicidade tecnológica dos biofiltros, as baixas necessidades energéticas e a mínima produção de subprodutos fazem da biofiltração, em comparação com outras técnicas de tratamento de odores, uma alternativa muito interessante do ponto de vista económico, em particular em presença de grandes volumes de gases poluídos por contaminantes facilmente biodegradáveis e presentes em baixas concentrações. ^{[15][18]}

Nas novas instalações de tratamento de águas residuais os sistemas de lavagem química são, agora, raramente usados. Ao longo dos últimos 15 anos, o tratamento de gases têm-se tornado obrigatório para todas as novas estações de tratamento e os biofiltros têm sido instalados durante os últimos anos em várias partes do mundo com grande sucesso. ^[18]

Num inventário às estações de tratamento de águas residuais na Holanda em 2000, aproximadamente 80%-90% das estações tinham sistemas de tratamento de gases. Destes sistemas, 78% eram sistemas biológicos, 11% sistemas de lavagem química, 2% sistemas de adsorção com carvão activado e 9% tratavam os gases odoríficos introduzindo-os em tanques de arejamento. Nos sistemas de biofiltração usavam quatro tipos de enchimento dos biofiltros: terra (em 38% dos casos) fibras de côco (31%), composto (30%) e meio sintético (1%).^[18]

Oxidação química

A oxidação química envolve processos físicos e químicos. Os primeiros facilitam o contacto entre os agentes químicos e os compostos odoríficos e os segundos garantem a neutralização dos compostos odoríficos por agentes químicos.

As tecnologias de oxidação química incluem a lavagem sobre um meio de enchimento (torres de lavagem) e a vaporização de agentes químicos sobre o ar odorífico. Trata-se de uma solução bastante bem adaptada à remoção de compostos odoríficos inorgânicos, como o sulfureto de hidrogénio e o amoníaco, sendo menos eficiente na remoção de compostos odoríficos orgânicos, sulfurados ou azotados, por serem menos solúveis e mais resistentes à oxidação.

A lavagem sobre um meio de enchimento envolve, primeiro, a transferência dos compostos odoríficos da fase gasosa para a fase líquida e, segundo, a sua oxidação em meio líquido. As torres de lavagem são, normalmente, constituídas por um cilindro vertical no qual o ar odorífico constitui o fluxo ascendente em contracorrente com o líquido de lavagem, um sistema de distribuição de ar odorífico, um meio de enchimento, um sistema de pulverização do líquido de lavagem e um condensador por onde o ar passa antes de sair.^{[10][13][15][19]} A eficiência do processo varia principalmente com a superfície específica do meio de enchimento, normalmente inerte constituído por elementos cerâmicos, metálicos ou plásticos.

As soluções de lavagem mais utilizadas incluem a utilização de ácido sulfúrico para a remoção de amoníaco, numa primeira etapa, e de hipoclorito de sódio e de hidróxido de sódio para a remoção do sulfureto de hidrogénio, nas etapas seguintes. Por vezes, para remover o sulfureto de hidrogénio do ar recorre-se a lavagens com hidróxido de sódio como agente químico único. Esta tecnologia é bastante económica para concentrações afluentes de sulfureto de hidrogénio entre 25 a 100 ppm, com eficiências de remoção superiores a 90%.^[19]

O processo de tratamento em torres de lavagem é controlado pelo nível do líquido na câmara, indicando se é necessário adicionar água de processo, e por analisadores de pH e, ou de potencial redox, indicando se é necessário adicionar reagentes.^[13]

Adsorção em carvão activado

No tratamento de ar odorífero por adsorção, este é forçado a passar através de um meio filtrante constituído por um material sólido promotor da retenção dos compostos odoríferos, por fixação à sua superfície. Esta fixação, conseguida por processos de ligação entre as moléculas a reter e o material sólido adsorvente, pode ser física ou química, sendo o primeiro processo mais reversível que o segundo. [19]

Os sistemas de adsorção são geralmente constituídos por meios filtrantes estáticos, genericamente caracterizados por possuírem elevada área superficial por unidade de peso, elevada porosidade e superfície hidrofóbica, inseridos em torres cilíndricas de fluxo vertical. O processo de adsorção evolui da zona de entrada do ar odorífero, progredindo com o caudal de ar até à saturação do meio na zona de saída do ar. Uma vez saturado o meio de adsorção, procede-se à sua dessorção ou regeneração por solubilização à temperatura ambiente, regeneração química ou com vapor a elevadas temperaturas numa atmosfera redutora, efectuada no local ou, mais frequentemente, pelo fornecedor. A regeneração implica a paragem de serviço do sistema de adsorção, por períodos variáveis, e a recuperação de apenas parte da capacidade de adsorção inicial do material. Normalmente, na primeira regeneração apenas se recupera cerca de 85% da capacidade de adsorção inicial do material, pelo que após duas a três regenerações é normalmente efectuada a substituição do meio adsorvente. Da regeneração resulta água contaminada, que necessita de tratamento antes da sua descarga final, e, ou vapor concentrado. O tempo de vida útil do material adsorvente, ou o tempo que decorre até à saturação do meio adsorvente, está directamente relacionada com o ar afluente, em termos de concentração e composição dos compostos a adsorver. [13][15][19]

Na Tabela 2.5.1 estão apresentadas as várias tecnologias de tratamento de emissões gasosas. Relacionando-se entre si em termos de custos financeiros e requisitos e as respectivas eficiências de remoção.

Tabela 2.5.1: Relação entre as várias tecnologias de tratamento. [8]

Sistema	Custo	Requisitos	Eficácia
Biofiltros	Moderado	Espaço, energia para o ventilador, substituição do meio entre 3 a 5 anos.	Elevada >95%, não é capaz de se ajustar rapidamente a mudanças no fluxo e carga
Biolavadores	Moderado	Energia para o ventilador, oxigenação do efluente	Elevada >95%, é capaz de funcionar com maiores cargas de H ₂ S do que o biofiltro

Tabela 2.5.1: Relação entre as várias tecnologias de tratamento (continuação). [8]

Sistema	Custo	Requisitos	Eficácia
Lavadores químicos	Elevado	Energia para o ventilador e bomba, deposição final adequada dos produtos químicos utilizados, elevado consumo químico, período de funcionamento longo.	Para um único estágio <80%, para multiestágios >98%. Eficiente e viável.
Carvão activado	Elevado	Substituição do enchimento com elevado custo, operação odorífica, humidade relativa. Aplicável apenas a fluxos de ar relativamente diluído.	>95%, amplamente utilizado em fontes passivas. Necessita de um tempo de residência de vários segundos
Oxidação térmica	elevado	Energia para o ventilador e fornecimento de combustível	>98%, bom para COVs

2.6 Sistemas de desodorização em Portugal Continental

Portugal possui já uma ampla rede de ETARs que detêm sistemas de desodorização para controlo dos odores aí originados. No entanto, verifica-se uma diversidade no que diz respeito ao tipo de sistema que albergam.

No ano de 2004 foi feita uma avaliação acerca da situação do tratamento de ar odorífero nas ETARs em Portugal Continental. Das 27 ETARs existentes e em funcionamento com desodorização, foi abrangido um total de 24 o que corresponde a uma cobertura de cerca de 90%.

O recurso ao tratamento de odores nas ETARs em Portugal é relativamente recente, 18 das 24 ETARs estudadas foram construídas no período entre 1999 e 2003. Duas, datam de construção anterior, mas os sistemas de desodorização reportam-se ao período referido. O processo de desodorização mais antigo data de 1989 e foi instalado na ETAR da Guia em Cascais.

Deste modo, parece razoável afirmar-se que Portugal, nesta última década, começou a dar os primeiros passos no sentido de uma melhor integração urbana e ambiental das ETAR no que concerne à questão das emissões de odores. Este fenómeno é também reflectido pela revisão da legislação aplicável à segurança e saúde no trabalho, através da Norma Portuguesa 1796:2004 e da legislação aplicável às emissões para a atmosfera (Decreto-lei n.º 78/2004, de 3 de Abril ^[d] e da Portaria n.º 80/2006, de 23 de Janeiro ^[e]).

O tratamento de ar odorífero é mais frequente em ETARs de maiores dimensões que são aquelas que têm um maior caudal de ar a tratar. Para caudais maiores, o sistema de desodorização mais utilizado é a lavagem química e para caudais menores utiliza-se a adsorção em carvão activado, ficando a biofiltração abrangida por caudais intermédios. A desodorização incide principalmente nos locais de tratamento da fase sólida (obra de entrada, gradagem), na desidratação e no espessamento de lamas.

De acordo com a informação disponível, o sistema de desodorização mais aplicado em Portugal Continental é a lavagem química, seguido da adsorção em colunas de carvão activado e por último os sistemas de biofiltração (Figura 2.6.1). O sistema de biofiltração está a ganhar mais destaque nos dias de hoje em função das suas diversas vantagens.

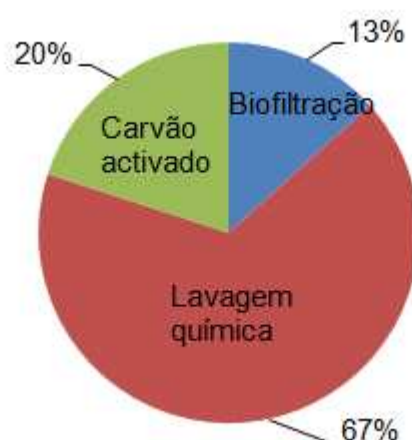


Figura 2.6.1: Sistemas de desodorização em Portugal Continental. Adaptado de [1].

3 Métodos

3.1 Sistemas de desodorização na ETAR de Matosinhos

Na ETAR de Matosinhos existem actualmente os três sistemas de tratamento de ar odorífico. O sistema de adsorção em carvão activado é o mais antigo, sendo que o sistema de lavagem química o seguiu rapidamente. Desde o ano transacto que existe na estação um sistema piloto de biofiltração que se encontra em fase de testes de arranque.



Sistema de oxidação química

O sistema de desodorização por via química foi implementado na ETAR de Matosinhos em 2003. Este sistema está instalado a oeste da zona dos desarenadores ao ar livre, sobre o maciço com área aproximada de 180 m². (Anexo 1)

Figura 3.1.1: Torres de lavagem química.

Na altura do concurso, este sistema de desodorização apresentava flexibilidade de adaptação da dosagem de reagentes à concentração real dos contaminantes, um custo inicial aceitável, uma manutenção fácil e com peças de reserva de preço bastante acessível e facilidade de operação. O consumo de energia é muito inferior ao da ozonização e semelhante ao do carvão activado, embora tenha uma vantagem evidente sobre este último, pois permite a eliminação de várias espécies de contaminantes em simultâneo. O elevado caudal de ar a tratar também não aconselhava a utilização de carvão activado, dado que a quantidade de carvão necessária, aliada ao seu reduzido tempo de vida útil, tornariam os custos de exploração inaceitáveis.

Em concordância com os vários sistemas de lavagem química utilizados em Portugal Continental, este também é constituído por duas torres de lavagem verticais colocadas em série. Na determinação do caudal de ar a tratar teve-se em conta o volume de ar nos pavilhões que irão cobrir as salas do tratamento da fase líquida, bem como o número de renovações de ar necessárias para garantir o nível de tratamento desejado. Para um caudal de ar total de 78000 m³/h, tem-se 7 renovações por hora.

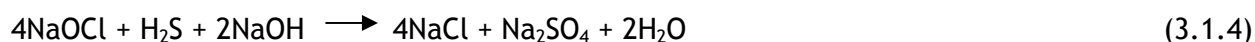
Na primeira torre elimina-se os compostos de azoto -NH_3 e R-NH , mediante a recirculação de uma solução de H_2SO_4 a 40% e a $\text{pH}=2$, verificando-se a seguinte reacção:



Na segunda torre elimina-se o sulfureto de hidrogénio, H_2S , e mais alguns compostos de enxofre, recirculando uma solução de hipoclorito de sódio, NaOCl a 14% e hidróxido de sódio, NaOH a 25%, a $\text{pH}=11$. As reacções actuais de absorção/oxidação são um pouco complexas, no entanto, podem ser representadas por: ^[17]



Os reagentes são colocados dentro da torre e além de reagirem com o gás, também reagem entre si, como mostra a reacção geral seguinte, ^[17]



A reacção (3.1.2) ilustra a reacção num sistema de absorção cáustica. A reacção segue no sentido directo assim que o pH da solução aumenta, isto é, quanto mais soda for adicionada, e segue para o sentido inverso se o pH baixar. Quando o pH da solução de lavagem é baixo, o H_2S é libertado. Este cenário poderá criar um problema de odores, ou pior ainda, uma situação perigosa. Isto é porque a reacção (3.1.2) é reversível. Para prevenir que isto ocorra é adicionado NaOCl para promover a irreversibilidade da reacção, tal como ilustrada na equação 3.1.3. ^[4]

Como estas equações mostram, o NaOH e NaOCl são continuamente consumidos. Isto representa um custo de operação que é directamente proporcional à quantidade de H_2S que é removido.

As características de acidez/basicidade e poder oxidante mantêm-se dentro de uma margem óptima mediante a injeção automática de certos reagentes específicos, coordenada pelos controladores de pH e rH (potencial de oxidação redução/redox). Este controlo permite também a economia de reagentes, uma vez que a dosagem se faz em função da concentração real de contaminantes.

O *set-point* do potencial oxidação redução encontra-se em 400/430 mV, ou seja, a bomba doseadora do hipoclorito de sódio liga quando o rH da solução em recirculação decresce até aos 400 mV e desliga quando atinge os 430 mV. Para o pH , a bomba doseadora de hidróxido de sódio liga no pH 7,10 e desliga ao 7,30.

Neste processo, a absorção ou lavagem do gás contaminante efectua-se em contracorrente com o líquido de lavagem em recirculação e dentro dos anéis de contacto (*pall rings*), de grande superfície específica, existentes dentro da torre, combinados de forma a conseguir-se um contacto óptimo entre as fases líquido/gás e uma distribuição uniforme de ambos os fluidos durante o processo.

Os produtos resultantes da oxidação química são solúveis em água e irão acumular-se na solução de lavagem até esta ficar saturada e ocorrer a precipitação de sais. Neste processo de desodorização, que é bastante complexo e sensível, verifica-se a acumulação de elevadas quantidades de sais na torre alcalina durante a sua normal laboração. Desta forma, semanalmente procede-se à abertura integral desta torre, a fim de remover esses depósitos de sais. Além disso, a Efacec Ambiente também realiza diversas intervenções nas torres de lavagem, no sentido de desentupir os aspersores aí instalados.

Na apresentação do concurso público para a construção deste sistema de desodorização foram propostas as eficácias de remoção de 99% sobre o H_2S e NH_3 e 98% sobre os restantes componentes odoríficos, seja qual for a concentração de gases à entrada.

Sistema de filtros em carvão activado



O sistema de desodorização por filtros de carvão activado, recolhe e trata o ar e gases produzidos no edifício de desidratação das lamas e nos espessadores. Os filtros de carvão activado estão instalados num espaço anexo aos espessadores.

Figura 3.1.2: Coluna de adsorção em filtros de carvão activado.

Este sistema de tratamento de ar é constituído um leito duplo de carvão. O ar odorífico é direccionado para o espaço existente entre os dois leitos. A completar a instalação, existem duas chaminés que conduzem o ar tratado proveniente do leito da base da torre e do topo, respectivamente.

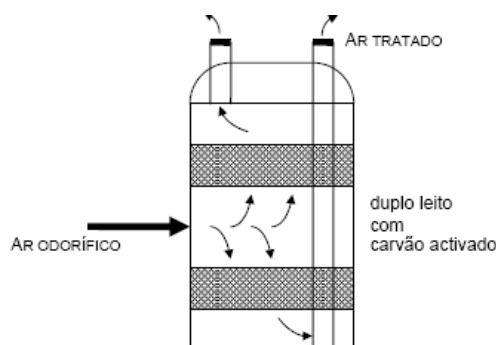


Figura 3.1.3: Esquema simplificado do sistema de adsorção. [10]

3.2 Locais de medição da concentração de gases

A ETAR de Matosinhos efectua tratamento da fase líquida e sólida. O caudal médio diário que recebe é de 58166 m³/dia para um equivalente populacional de 267515 habitantes. Os afluentes recebidos são de origem doméstica e industrial. A linha de tratamento da fase líquida é constituída por obra de entrada, tratamento preliminar (gradagem, desarenação e desengorduramento) e decantação primária. O edifício da obra de entrada recebe as águas provenientes de seis estações elevatórias. Estas águas passam pela etapa de gradagem e de seguida seguem para os tanques de desarenamento e desengorduramento. As areias resultantes deste processo são destinadas a um classificador de areias e têm como destino final um aterro sanitário. Segue-se a etapa de decantação primária, última fase de tratamento da fase líquida. Após esta etapa, as águas tratadas são encaminhadas por um exutor submarino até ao mar (Oceano Atlântico).

A linha de tratamento da fase sólida é constituída por espessamento das lammas primárias, desidratação em centrífuga e estabilização química com cal. As escorrências são encaminhadas para a obra de entrada, por elevação.

Na Figura 3.1.1 está representado o esquema das salas de tratamento que são acolhidas pelas torres de desodorização química e pela coluna de carvão activado assim como os locais de aspiração para ambos os sistemas.

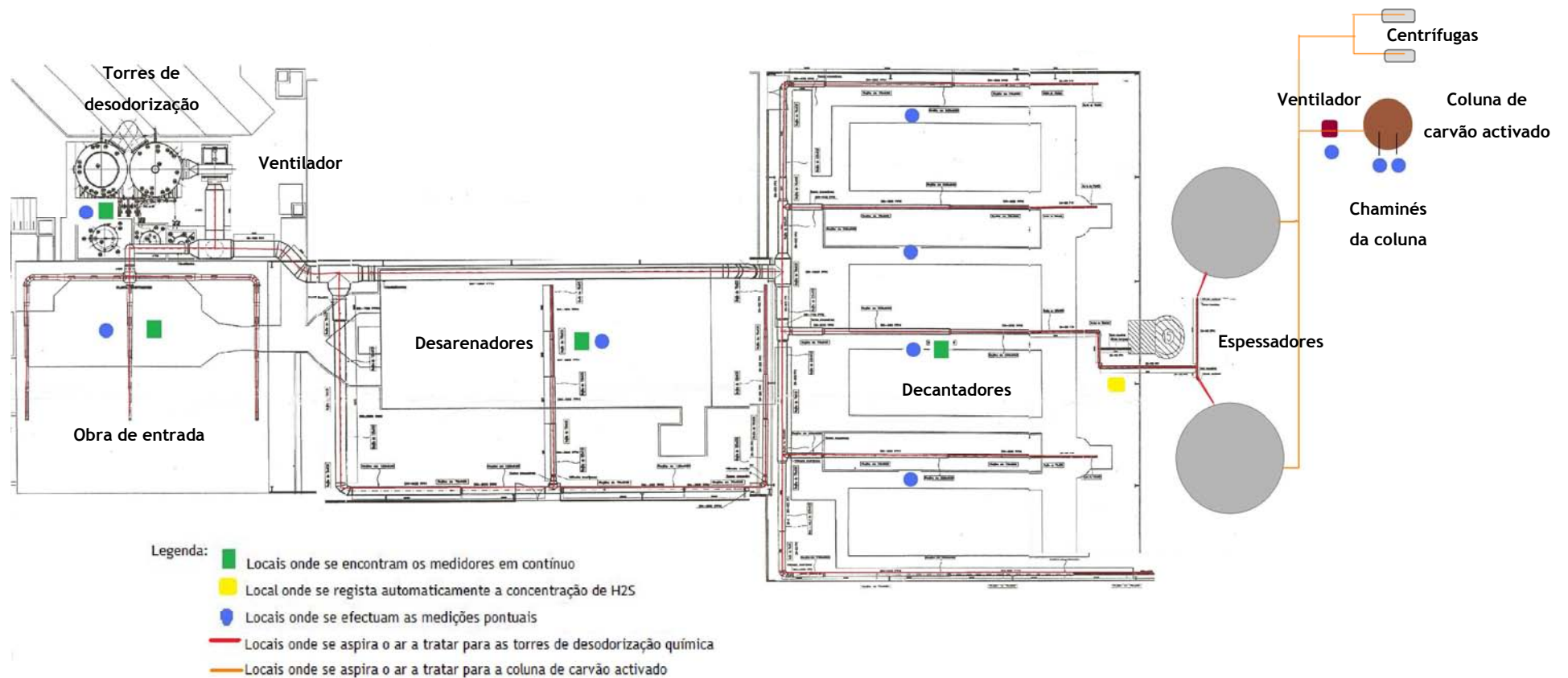


Figura 3.2.1: Esquema do sistema de aspiração com os pontos de monitorização nos dois sistemas de desodorização em estudo.

O sistema de desodorização química aspira o ar odorífero do edifício da obra de entrada, dos desarenadores e desgorduradores, dos decantadores e dos espessadores, porque é onde a concentração de gases é maior devido à maior libertação destes nas etapas de tratamento, consequência da turbulência das águas e da matéria putrescível em decomposição. Este sistema de aspiração está ilustrado a vermelho, Figura 3.2.1. O ar é conduzido até ao ventilador que se encontra no exterior das salas de tratamento, seguindo para as torres de desodorização.

O sistema de desodorização por adsorção com filtros de carvão activado faz o tratamento do ar proveniente do edifício de desidratação de lamas e dos espessadores, locais de aspiração ilustrados a laranja, Figura 3.2.1. No entanto, o ponto crítico é a sala das centrífugas, uma vez que o ar dos espessadores é conduzido, também, para a lavagem química. No edifício de desidratação de lamas existe uma aspiração dedicada nas duas centrífugas.

Nos locais marcados a verde, encontram-se os medidores em contínuo, que lêem as concentrações de H_2S . No local assinalado a amarelo está uma interface computacional, supervisão, (Anexo 6), onde a ETAR centraliza os dados recolhidos, onde se pode configurar os *set-points* de pH e rH, e onde é possível analisar diariamente e/ou hora a hora todos os parâmetros do sistema de lavagem química.

Para os locais onde não havia registo contínuo efectuaram-se medições pontuais nos pontos marcados a azul (Figura 3.2.1). No sistema de desodorização química, as medições foram realizadas no mínimo duas vezes por dia. Tentou-se realizar as medições de manhã e de tarde para verificar a ocorrência de oscilações na concentração do H_2S e a influência da temperatura ambiente na eficiência do processo. Na coluna de carvão activado decidiu-se pelo mesmo número de medições sendo, no entanto, efectuadas apenas nas horas em que as centrífugas funcionavam.

No edifício da obra de entrada e nos desarenadores e desgorduradores tentou-se colocar o medidor portátil nas proximidades dos sensores em contínuo para se verificar se havia divergência na leitura de ambos. Uma vez que a sala onde se encontram os decantadores possui uma área relativamente elevada, decidiu-se verificar se a concentração detectada no medidor em contínuo se mantinha ao longo de todo o percurso em redor dos mesmos.

3.3 Quantificação de gases

Nas medições pontuais de H_2S e NH_3 utilizaram-se medidores portáteis, modelo *MultiPro* e *ToxiPro* respectivamente, ambos da *biosystems* (Anexo 3). O limite de detecção para o NH_3 é de 0,037 ppm e para o H_2S é de 0,00047 ppm.

Lavagem química

Neste processo de desodorização é feita uma monitorização contínua em quatro pontos de amostragem para o sulfureto de hidrogénio (tabela 3.3.1). Para os restantes parâmetros é realizado um controlo diário.

Tabela 3.3.1: Periodicidade de controlo dos principais parâmetros nas torres de desodorização por via química.

Parâmetros	Pontos de amostragem			
	Obra de entrada	Desarenadores /desengorduradores	Decantadores	Saída da torre de desodorização
Sulfureto de hidrogénio	(não operativo) Contínuo	Contínuo	Contínuo	(não operativo) Contínuo
Limite inferior de explosividade	Diário	Diário	Diário	Diário
Oxigénio	Diário	Diário	Diário	Diário
Amoníaco	Diário	Diário	Diário	Diário
Monóxido de carbono	Diário	Diário	Diário	Diário

Dos quatro medidores em contínuo de H_2S , apenas dois se encontram actualmente em funcionamento (desarenadores e desengorduradores e decantadores). Na calibração realizada foi detectado que o medidor localizado à saída da torre de desodorização se encontrava completamente calcinado, facto que tem como justificação as pequenas quantidades de reagentes diluídos (NaOH e NaOCl) que são expelidas pela chaminé juntamente com o ar tratado que caem em forma de gotas em cima deste. O medidor da obra de entrada também se encontrava inactivo devido a um problema na placa de aquisição de dados. Esta situação fez com que o estudo da eficiência do processo se resumisse, apenas, aos valores das

medições realizadas pontualmente à saída, no entanto, aguardava-se a substituição por novos medidores.

Com as medições pontuais foi possível comparar os valores obtidos para a concentração de H_2S com os fornecidos na supervisão, tendo em atenção a hora da medição (tabela 3.3.2). Todos os medidores lêem as concentrações dos gases em partes por milhão (ppm).

Tabela 3.3.2: Amostra de valores das medições pontuais e em contínuo da concentração de H_2S .

Desarenadores		Decantadores	
Contínuo (ppm)	Portátil (ppm)	Contínuo (ppm)	Portátil (ppm)
4,32	4	1,56	0
1,19	0	0,63	0
3,54	4	2,18	3
8,85	9	9,42	9
5,64	6	5,66	6
5,06	5	3,53	4
9,11	10	6,01	7
2,83	2	2,66	2
4,31	5	3,28	3
9,18	9	8,04	8

Constatou-se, no geral, que ambos os tipos de medidores liam praticamente a mesma concentração. Os medidores em contínuo possuem uma maior sensibilidade, lêem até duas casas decimais sendo por isso mais precisos. Os medidores portáteis têm limites de detecção mais elevados, apenas detectam concentrações iguais ou superiores a 2 ppm.

Nos pontos onde existe simultaneamente medição nos medidores portáteis e em contínuo, optou-se por utilizar o valor fornecido pelo segundo, visto que não difere significativamente e é o mais preciso.

Carvão activado

O controlo analítico nas torres de adsorção por carvão activado é realizado em dois pontos de amostragem. Todos os parâmetros de controlo são controlados diariamente, Tabela 3.3.3.

Tabela 3.3.3: Periodicidade de controlo dos principais parâmetros na torre de carvão activado.

Parâmetros	Pontos de amostragem	
	Edifício de desidratação de lamas	Saída da torre de carvão
Sulfureto de hidrogénio	Diário	Diário
Limite inferior de explosividade	Diário	Diário
Oxigénio	Diário	Diário
Amoníaco	Diário	Diário
Monóxido de carbono	Diário	Diário

Neste sistema de desodorização a monitorização foi inteiramente realizada pontualmente, realizando as medições dos gases com os medidores portáteis.

Cálculo da eficiência de remoção

A eficiência de remoção foi calculada através da equação 3.3.1, em que C_{in} é a concentração de gases à entrada dos sistemas e C_{out} a concentração à saída.

$$E.R.(%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (3.3.1)$$

Para o sistema de desodorização química, os valores de C_{in} resultaram do cálculo da média ponderada entre os três pontos de medição e os respectivos caudais de aspiração,

$$C_{in} = \frac{Q_1 C_{in1} + Q_2 C_{in2} + Q_3 C_{in3}}{Q_{total}} \quad (3.3.2)$$

Onde,

Q_1 , Q_2 , Q_3 , C_{in1} , C_{in2} e C_{in3} são os caudais de aspiração e as concentrações detectadas no edifício da obra de entrada, nos desarenadores e desengorduradores e nos decantadores, respectivamente, quer seja de H_2S ou NH_3 .

$$Q_1 = 9713 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1};$$

$$Q_2 = 18558 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1};$$

$$Q_3 = 49306 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1};$$

O caudal total é dado por $Q_{total} = 77577 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Na saída da torre química (exterior), C_{out} , a medição foi efectuada através de uma mangueira que conduz uma amostra de gás desde a chaminé até à base da torre.

Para o sistema de adsorção por filtros de carvão activado, C_{in} é o valor detectado à entrada da torre e C_{out} , é o valor médio detectado nas duas chaminés.

4 Lavagem química (oxidação)

4.1 Resultados da monitorização

Através dos resultados fornecidos pela ETAR verificou-se a existência de uma relação entre os valores de C_{in} de H_2S e certos períodos do dia, Figura 4.1.1.

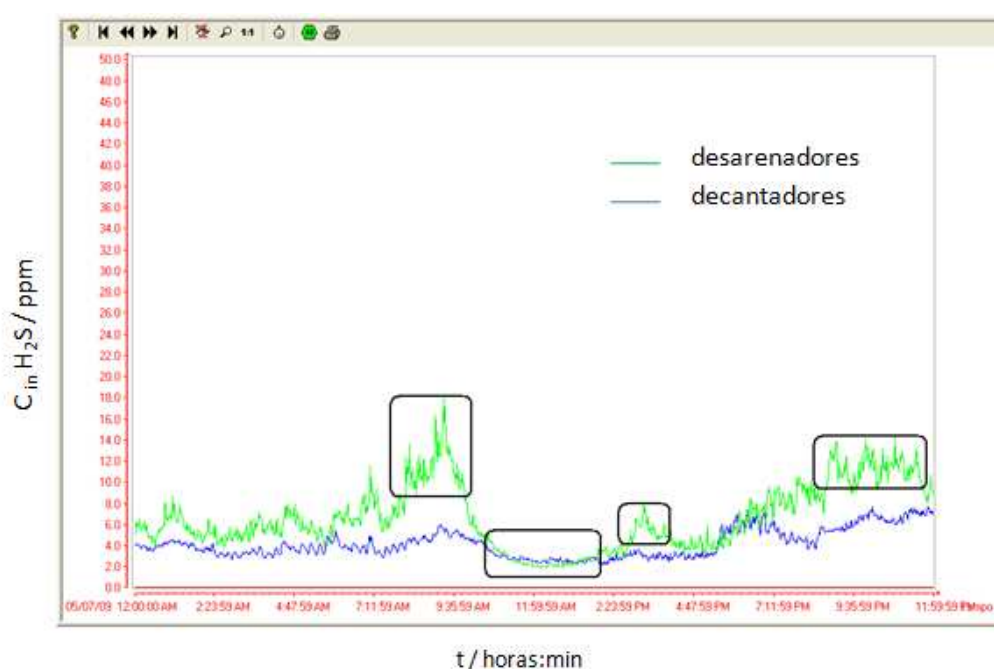


Figura 4.1.1: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 7 de Maio.

As zonas marcadas a preto indicam a altura do dia onde se constata uma maior ou menor ocorrência de H_2S . Estas zonas coincidem, em geral, em todas as representações gráficas retiradas diariamente do sistema de supervisão. Todos os gráficos recolhidos diária ou mensalmente, encontram-se no Anexo 5.

Constata-se, em geral, que nas horas da manhã (7h30 - 10h30), início da tarde (13h30 - 15h30) e início da noite (20h-23h) que se seguem ao pequeno-almoço, almoço e jantar, respectivamente, a concentração de H_2S é superior. Nestes períodos do dia, o caudal que chega à ETAR é mais elevado que o normal devido à confecção das refeições, cafés e aos banhos da manhã. Com maior quantidade de águas residuais, há uma maior turbulência destas e consequentemente maior libertação de gases. Fora destas horas, nota-se um decréscimo nos valores da concentração de H_2S .

Juntamente com as representações gráficas da concentração de H_2S , também se fez o levantamento das respostas do pH e do potencial de oxidação redução à maior ou menor ocorrência do gás nas salas de tratamento.

A Figura 4.1.2 representa a resposta do potencial oxidação redução à C_{in} de H_2S no dia 7 de Maio.

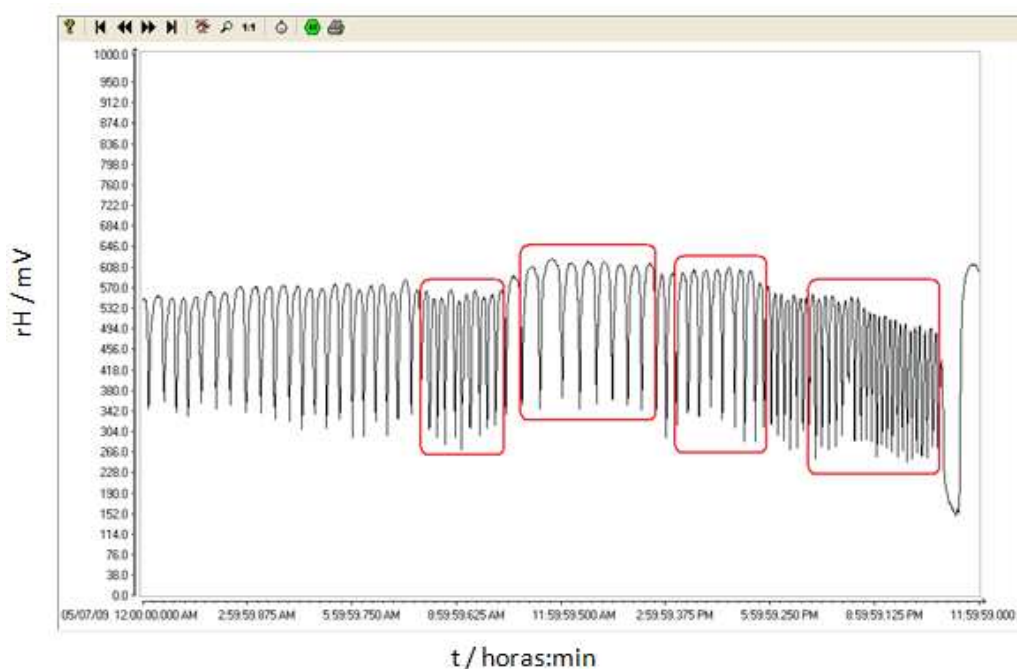


Figura 4.1.2: Potencial oxidação redução em função do tempo, 24 horas do dia 7 de Maio.

Em consonância com a figura 4.1.1, verifica-se que nas zonas onde a concentração de H_2S é mais elevada, há uma maior frequência de injeção de NaOCl na torre de lavagem química, pela bomba doseadora. Como existe uma maior quantidade de gás a combater, este reagente gasta-se rapidamente, e, de cada vez que atinge o limite mínimo do *set-point* (400 mV) é novamente injectada a mesma quantidade de NaOCl. Assim, durante os períodos do dia em que C_{in} é mais elevado, ocorre um maior número de injeções. É também perceptível que nessas zonas o potencial oxidação redução actua numa gama mais apertada, isto é, a reacção é mais rápida e o rH sobe e desce mais velozmente, exactamente pelo motivo referido anteriormente.

Quando a concentração do gás é mais baixa, a frequência de injeção é menor. Devido à escassez de H_2S , a reacção torna-se mais lenta demorando mais tempo a baixar e subir o rH.

Nos meses mais quentes de Verão, onde ocorrem concentrações mais elevadas, os *set-points* são normalmente colocados nos 600 mV para uma maior remoção do gás, na ETAR de

Matosinhos. Alguns estudos indicam o valor de 550 mV como óptimo para a remoção do sulfureto de hidrogénio neste processo de desodorização e confirmam a sugestão de aumentar o valor deste parâmetro no Verão. [4]

A Figura 4.1.3 representa a resposta do pH à C_{in} de H_2S no dia 7 de Maio.

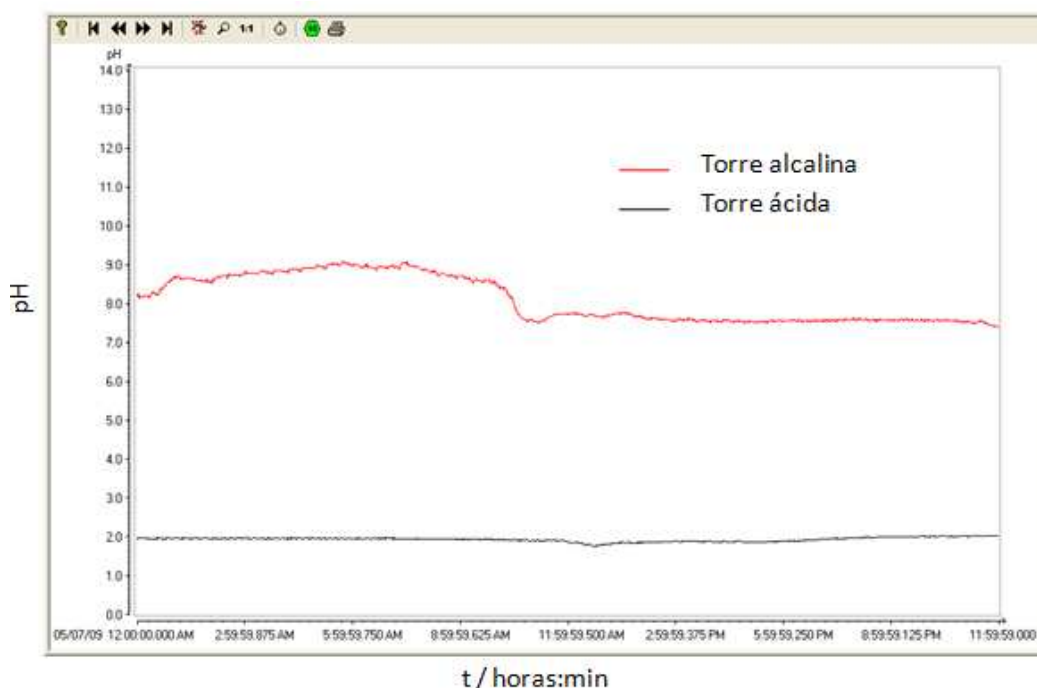


Figura 4.1.3: pH em função do tempo, 24 horas do dia 7 de Maio.

A torre ácida encontrava-se desligada.

Relativamente ao pH, apenas se verifica uma ligeira diminuição deste nas horas da manhã em que ocorrem maiores concentrações de H_2S . Esta apresentação anormal, quase que constante, deve-se muito provavelmente a uma excessiva injeção de NaOH (elevada quantidade na solução de lavagem devido a um desajuste da sonda de pH que foi posteriormente corrigida), em dias anteriores, o que fez com que o pH se mantivesse praticamente constante. O normal será haver alterações no comportamento deste parâmetro, uma vez que o NaOH se esgota à medida que vai reagindo, e neste caso, o sistema não tornou a solicitar o reagente neutralizante. O gama óptima de pH para uma boa eficiência de remoção será entre 8 e 12. [4] Quanto mais básica estiver a solução de lavagem, mais ácido esta consegue remover.

Chen et al. estudaram o processo de absorção e oxidação do H_2S numa solução de NaOCl e NaOH em condições diferentes das da ETAR de Matosinhos. As dimensões da torre, o meio de enchimento desta e condições de operação diferem bastante, pelo que os resultados não podem ser rigorosamente comparados.

A Figura 4.1.4 representa a concentração de H_2S detectado ao longo do dia 27 de Junho.

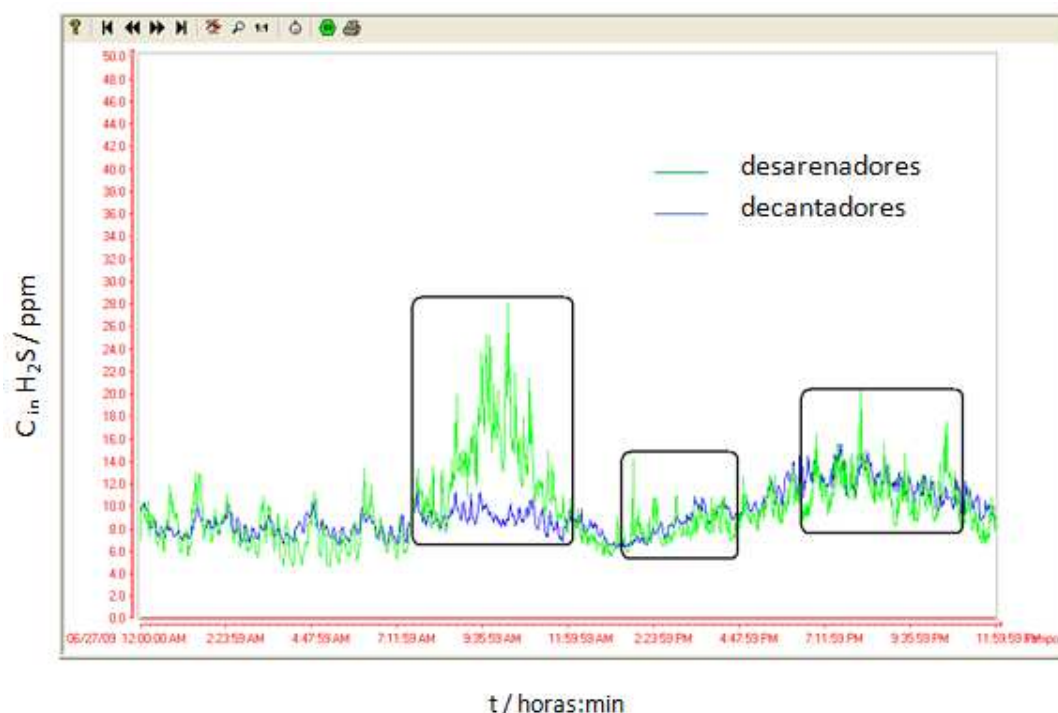


Figura 4.1.4: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 27 de Junho.

Uma vez mais, verifica-se a maior ocorrência de H_2S em três principais períodos de dia.

No sentido de se averiguar a resposta do sistema a uma diminuição da potência das bombas doseadoras, estas foram colocadas a funcionar a $\frac{1}{4}$ da potência normal. Em vez de injectar os reagentes de forma quase que instantânea, passaram a ser inseridos de uma forma mais controlada e demorada. No entanto, a quantidade destes colocada no interior da torre manteve-se a mesma.

A Figura 4.1.5 representa a resposta do potencial oxidação-redução à C_{in} de H_2S já com a bomba a funcionar a $\frac{1}{4}$ da sua potência máxima.

De facto, verifica-se que a resposta do sistema é bastante mais lenta. O que era esperado pois o reagente é injectado no fundo da torre, onde é diluído em água e que posteriormente é bombeado para os chuveiros no topo. E é neste pequeno circuito exterior que está colocada a sonda de potencial oxidação redução. É natural que se passar na sonda uma maior quantidade de NaOCl de uma só vez, esta leia um rH muito superior, enquanto que se passarem pequenas quantidades de cada vez, esta vai lendo mais lentamente a subida e descida dos valores.

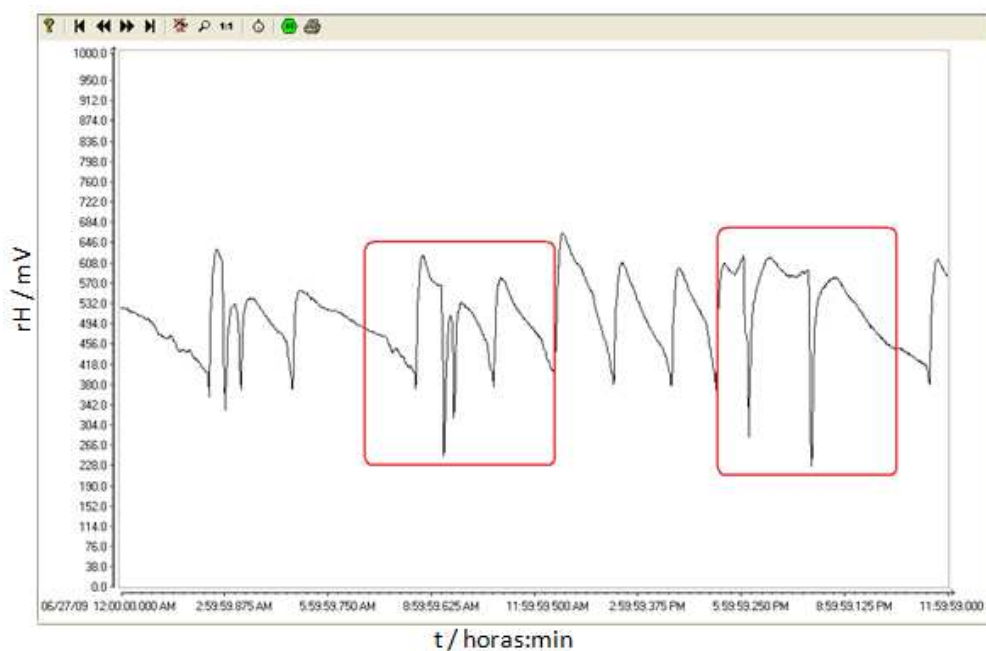


Figura 4.1.5: Potencial de oxidação-redução em função do tempo, 24 horas do dia 27 de Junho.

Relativamente à resposta, encontra-se de acordo com o que se constata no gráfico da concentração, Figura 4.1.4. As duas zonas assinaladas correspondem aos períodos de maior ocorrência de H_2S (manhã e noite).

Da mesma forma, a bomba doseadora de NaOH foi colocada a uma potência de 25%. Relativamente à resposta, Figura 4.1.6 esta tem uma apresentação muito distinta à registada no dia 7 de Maio, quando as bombas funcionavam na potência máxima.

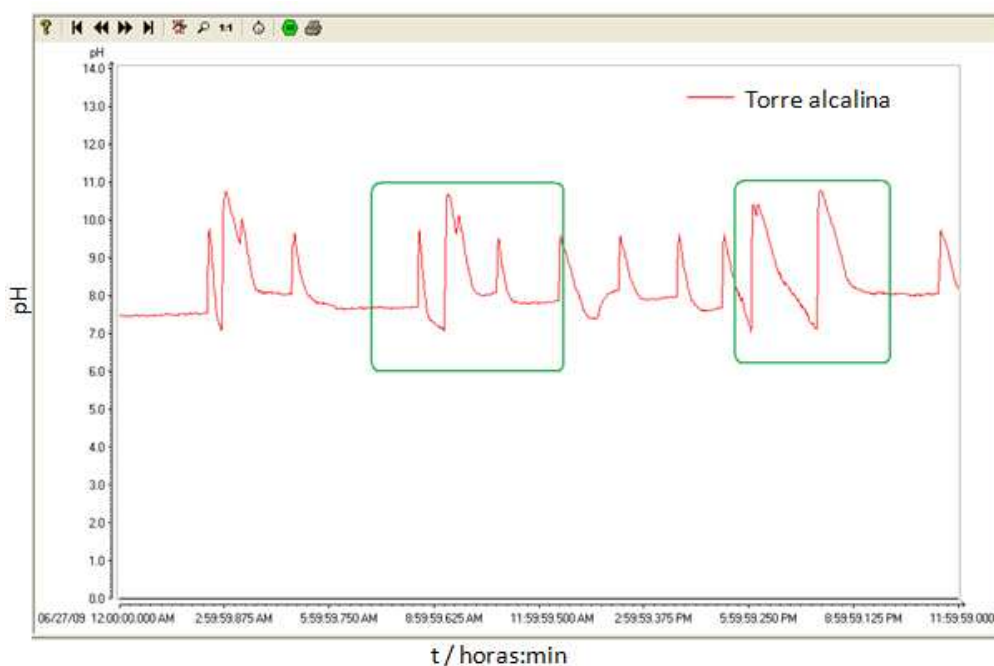


Figura 4.1.6: pH em função do tempo, 24 horas do dia 27 de Junho.

Nas zonas de maior ocorrência de H_2S , verifica-se uma maior frequência de injeção de NaOH. Mesmo com a bomba a funcionar mais lentamente, nota-se um aumento quase que instantâneo do pH (pH=11, valor de pH da solução de NaOH), enquanto que a resposta descendente é mais lenta.

Como as reacções se tornam mais lentas, o consumo de reagentes é mais eficaz, há mais tempo para ocorrer a transferência de massa do gás para o líquido e posterior eliminação. No final do mês de Maio e início do mês de Junho as torres foram limpas, o enchimento foi retirado para remover as incrustações de sais nos anéis (*pall rings*) facilitando o contacto gás-líquido que até aqui poderia estar um pouco impedido.

No sentido de se apurar os locais da ETAR com maior ou menor ocorrência de H_2S , foi realizado um registo das medições pontuais em diversos locais (Tabela 2.1 do Anexo 2). Na Figura 4.1.7 encontra-se a relação entre a concentração à entrada de H_2S e a temperatura ambiente.

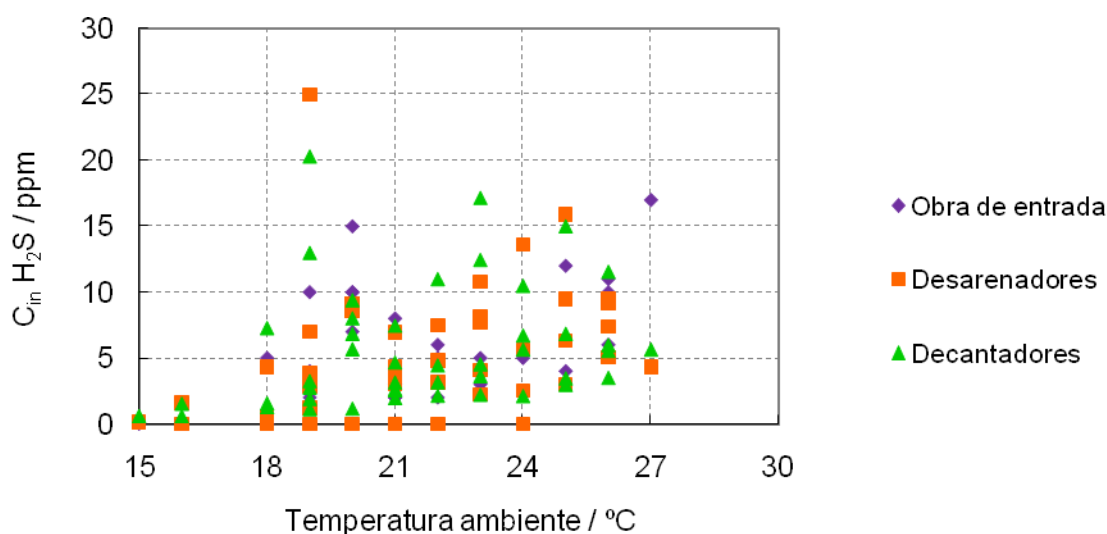


Figura 4.1.7: Influência da temperatura ambiente na C_{in} do H_2S .

De uma forma geral, as concentrações dos gases nos pontos amostrados não diferiram significativamente. Para o H_2S , na obra de entrada os valores encontram-se entre 0 e 17 ppm, nos desarenadores e desengorduradores entre 0 e 16 ppm, nos decantadores entre 1 e 15 ppm. Após o tratamento, à saída das torres a concentração de H_2S variou entre 0 e 6 ppm. O valor zero como limite mínimo da concentração de H_2S detectada na obra de entrada e na saída das torres não é fidedigno.

Para o NH_3 , a maior concentração detectada em todos os locais foi de 3 ppm e nunca se detectou este gás à saída.

O local onde se detectou uma maior concentração de gases foi no edifício da obra de entrada. É nesta etapa preliminar que se recebe o caudal de águas residuais provenientes das estações elevatórias, o retorno das escorrências dos espessadores e dos decantadores e onde se encontra a gradagem. Esta maior libertação de compostos odoríficos deve-se, à turbulência nos canais e nos pontos de transição no sistema de recolha e drenagem das águas residuais, à matéria putrescível removida nas grades e às escorrências associadas aos processos de tratamento de lamas. Os valores detectados nesta etapa podem não ser os mais exactos, porque o tecto encontrava-se bastante danificado o que possibilita a entrada de ar.

Na etapa da decantação primária, verificou-se no geral, uma menor ocorrência de gases. Existe libertação de compostos odoríficos no espelho de água e nos descarregadores associados à presença de matéria orgânica em decomposição. Além de ser um local de menor ocorrência de gases odoríficos, a área onde se encontram os decantadores é bastante significativa e a porta de entrada encontra-se quase sempre aberta. Deste modo, há uma maior diluição dos gases com o ar ambiente e consequentemente a presença de oxigénio abate a concentração de H_2S existente.

Na figura 4.1.8 estão representados todos os dados obtidos durante a monitorização. Note-se que o valor de 100% pode não ser correcto. Como já referido anteriormente, o medidor portátil utilizado na medição efectuada à saída das torres não é sensível a concentrações inferiores a 2 ppm.

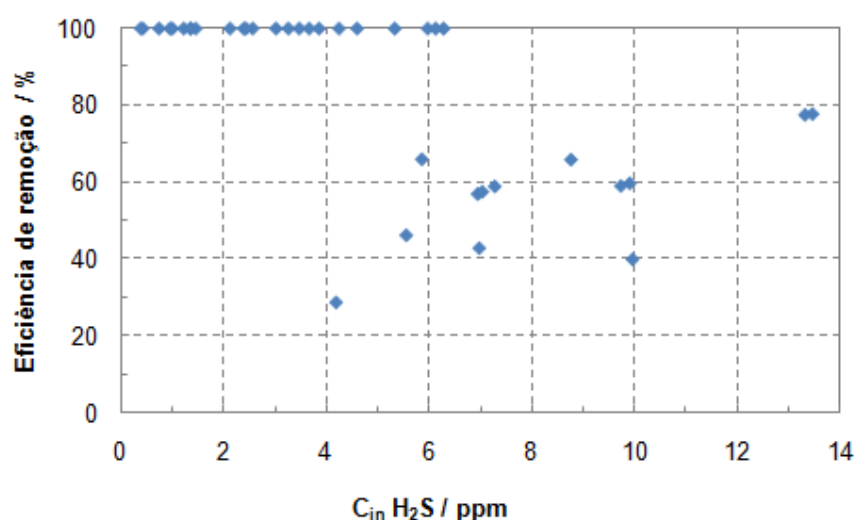


Figura 4.1.8: Influência da concentração à entrada na eficiência de remoção do H_2S .

Os resultados obtidos revelaram que a eficiência de remoção de H_2S oscilou entre 29 e 100%. No entanto, os valores óptimos para este sistema de desodorização situam-se acima dos 98%. [8] Os valores <98% poderão ser explicados pelo facto de um dos reagentes, neste caso o hipoclorito de sódio ($NaOCl$), estar a escassear, e, não havendo o reagente oxidante em quantidades suficientes para a remoção do H_2S , é natural que este estivesse presente no ar expelido pela chaminé (dia 15 de Maio). Existem outros valores abaixo do normal, que podem ser justificados pela maior ou menor ocorrência de H_2S nas etapas de tratamento em monitorização.

Durante várias semanas, verificou-se a não ocorrência de amoníaco nas instalações da ETAR cobertas pelas torres de desodorização. Uma vez que se manteve esta situação, decidiu-se em concordância com a chefe de exploração, desligar a torre ácida, torre nº 1. Este procedimento permitiu uma economia de reagente (ácido sulfúrico) e diminuição dos custos energéticos de funcionamento da bomba doseadora. Mas, permaneceu do mesmo modo, o cuidado de verificar sempre a presença deste gás. No final do mês de Junho começou a detectar-se NH_3 em concentrações muito baixas, no entanto, à saída das torres não foi detectado, pelo que se continuou a optar pela paragem da torre.

De uma forma geral, os valores de C_{in} de H_2S encontram-se entre 1 e 14 ppm. No entanto verificou-se a ocorrência de valores de C_{in} abaixo do normal. Esta diminuição na concentração detectada, teve como possíveis motivos: i) o facto da ETAR ter funcionado apenas com 40% do caudal normal que costuma receber com consequente menor libertação de gases (dias 20, 21 e 22 de Abril); ii) a imensa chuva que se fez sentir durante alguns dias, que diluiu bastante as águas residuais recebidas pela ETAR, abatendo os gases odoríficos (dia 8 de Junho) e iii) as obras de reconstrução do tecto do edifício da obra de entrada pois toda a área que envolve esta sala ficou a céu aberto (a partir do dia 22 de Junho). De igual forma, foram detectados valores de concentrações superiores ao normal. Esta situação, provavelmente, teve como razões: i) a recepção das escorrências dos espessadores, pois acarreta uma elevada carga orgânica (dias 15 e 20 de Maio) e ii) a paragem das torres de lavagem química. Durante este período, não houve aspiração nem tratamento dos gases, o que levou à acumulação dos gases ao longo das várias etapas de tratamento atingindo valores máximos no dia 23 de Junho.

Todos os valores registados diariamente encontram-se na Tabela 2.2 do Anexo 2.

Uma das restrições do trabalho experimental foi o facto de não ter sido possível efectuar as medições pontuais diariamente. Este facto deveu-se à paragem das torres de desodorização química (15 dias), para manutenção e limpeza (o acompanhamento das

operações de manutenção das torres encontra-se descrito no Anexo 4) e à paragem do ventilador de aspiração do ar para as torres nos dias 16, 22 e início do dia 23 de Junho pelo que não se efectuaram medições à saída da torre de lavagem química.

Estudos já efectuados acerca deste processo indicam que a eficiência de remoção é ligeiramente mais elevada quando a concentração de H_2S à entrada do sistema também o é. ^[4] No entanto, no estudo presente, e através da Figura 4.1.7 verifica-se que não existe uma relação directa entre a eficiência de remoção e C_{in} de H_2S . No geral, para baixas concentrações de H_2S constata-se uma elevada eficiência de remoção. No entanto, existem pontos de igual concentração e de diferentes eficiências. Com excepção de um ponto (1 de Junho), todos os restantes encontram-se acima dos 40%. Existem pontos de maior concentração que acarretaram maiores remoções e vice-versa, não sendo praticável retirar quaisquer conclusões concretas. A ausência de correlação entre C_{in} de H_2S pode dever-se ao facto de as concentrações deste gás serem bastante baixas, uma vez que em estudos onde estes dois parâmetros se correlacionam ^[4], a concentração de sulfureto de hidrogénio na corrente gasosa a tratar encontrava-se numa gama de 50 a 200 ppm, o que não se verifica nestas medições.

Como não foi possível efectuar medições nos meses mais quentes de Verão (Julho, Agosto e Setembro), não se pode comprovar que existe uma maior ocorrência de H_2S quando a temperatura ambiente é mais elevada, facto indicado em alguns estudos. ^[15]

5 Adsorção em filtros de carvão activado

5.1 Resultados da monitorização

Na Figura 5.1.1 encontram-se os resultados das medições efectuadas nos meses de Abril, Maio e Junho e a sua relação com a temperatura ambiente.

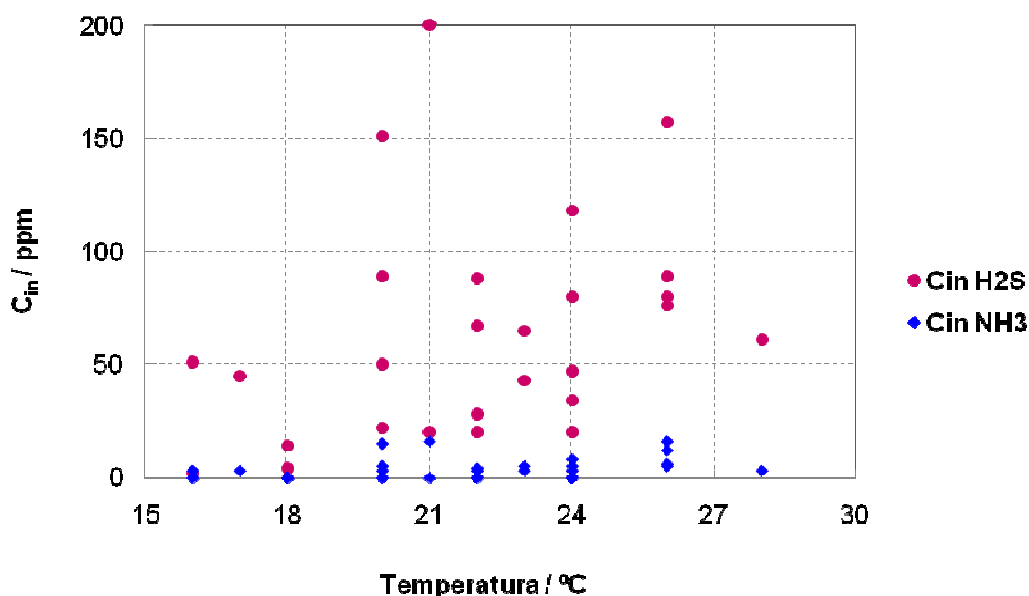


Figura 5.1.1: Influência da temperatura ambiente na C_{in} do H_2S e do NH_3 .

A concentração de H_2S à entrada da coluna de adsorção encontrava-se, no geral, entre 20 e 90 ppm, enquanto para o NH_3 era de 3-16 ppm. No entanto, nos dias em que as centrífugas não estavam a funcionar (1, 7 e 9 de Abril) as concentrações de gases foram mais baixas. Assim, os valores apresentados correspondem apenas à concentração de H_2S decorrente dos espessadores, e estes valores não podem ser valorizados porque nestes dias a válvula da tubagem onde ocorre a aspiração do edifício de desidratação estava aberta. Sendo assim, o ar dos espessadores ficou bastante diluído.

A partir destes dias achou-se por conveniência efectuar as medições apenas quando as centrífugas estivessem a funcionar. Esta etapa de tratamento está restringida ao facto de haver contentores vazios para recolha das lamas. Por este motivo, a desidratação não era praticável todos os dias. E quando o era, normalmente só se efectuava durante a parte da tarde.

Os valores máximos de $C_{in} \text{ H}_2\text{S}$ foram registados nos dias 1 e 2 de Junho. Devido a problemas técnicos nas centrífugas, o tempo de retenção das lamas nos espessadores aumentou, e, conseqüente aumento da quantidade de lamas a desidratar. Assim, esta etapa de desidratação funcionou intensivamente. Como resultado, notou-se um aumento significativo na concentração dos gases em estudo. Todos os valores registados diariamente encontram-se na Tabela 2.3 do Anexo 2.

Também neste sistema de tratamento não se observou uma relação entre C_{in} e a temperatura ambiente, havendo dias em que se detectou elevadas concentrações para temperaturas amenas. No entanto, constatou-se que a concentração à entrada dependia essencialmente da quantidade de lamas a desidratar, do tempo de retenção destas nos espessadores e da concentração de gases odoríficos no interior destes. No edifício de desidratação de lamas existe uma maior libertação de compostos odoríficos que nos espessadores. O H_2S foi o composto que se detectou com maior concentração. O NH_3 teve uma ocorrência muito inferior, tendo sido apenas detectado nos dias em que a concentração de H_2S era mais elevada. De facto, a concentração de NH_3 acompanhou a de H_2S (Figura 5.1.1).

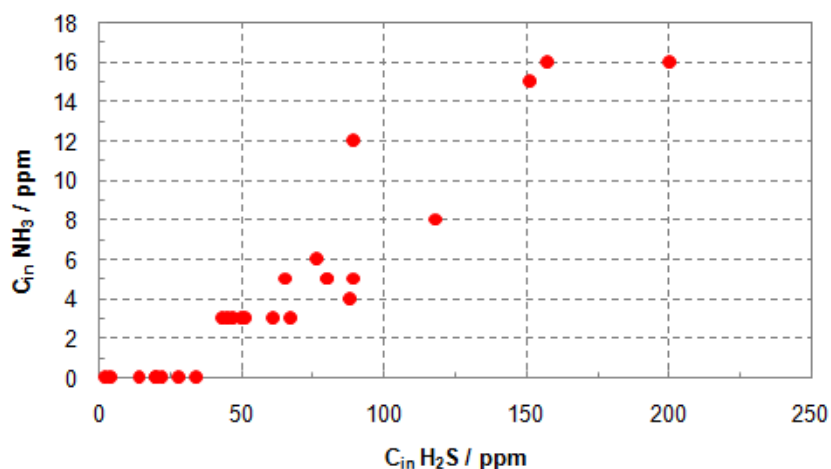


Figura 5.1.1: Relação entre a concentração à entrada de H_2S e NH_3 .

Quando a concentração de H_2S era mais elevada, a de NH_3 também o era. Apenas se detectou NH_3 quando a C_{in} de H_2S se encontrava acima de 40 ppm.

Durante toda a monitorização, nunca foi detectada qualquer ocorrência de H_2S e de NH_3 na saída das chaminés. O que levou a concluir que o carvão estava em muito bom estado o que conduziu a eficiências de remoção óptimas, 100%.

Quando não existe extracção de ar das instalações, há acumulação de gases no interior das mesmas. Daqui pode-se reter a importância da implementação de sistemas de desodorização para protecção da saúde dos operadores da ETAR e dos demais indivíduos que se encontrem nas imediações desta.

Em 24 das 27 ETARs existentes em Portugal com sistemas de desodorização, somente 10 (42%) efectuam monitorização de gases nos seus sistemas e apenas 4 (17%) forneceram os valores resultantes das medições. De todas as que executam as medições, apenas uma possui um sistema de analisadores fixos, as restantes dispõem de medidores portáteis com os quais realizam medições pontuais. Os compostos predominantemente monitorizados são o H_2S , NH_3 e mercaptanos. Três das ETARs que forneceram valores usam como sistema de desodorização o sistema de absorção e oxidação química e uma utiliza a biofiltração. Todas estas ETARs possuem tratamento preliminar, primário e secundário e uma delas ainda realiza tratamento terciário para a fase líquida. Para a fase sólida, em geral, efectuam todas o mesmo tipo de tratamento. Os caudais que estas estações de tratamento recebem estão entre os 7250 e os 25000 m^3 /dia para uns equivalentes populacionais de 35000 e 200000 habitantes, respectivamente, comparativamente muito inferiores aos da ETAR de Matosinhos. No que diz respeito aos valores das monitorizações realizadas, nas etapas de tratamento da fase líquida a concentração de H_2S encontra-se entre 2 e 65 ppm e para o NH_3 entre 26 e 83, não comparável a Matosinhos. Na saída do sistema de oxidação química os valores encontram-se entre 0 e 7 ppm para o H_2S e 0 ppm para o NH_3 . Para o sistema de biofiltração, à saída não se detecta qualquer ocorrência de gases odoríficos. Existe ainda uma ETAR que efectua medições no ar extraído do espessador e flotador, e que detecta uma concentração de 35 ppm para o H_2S e 148 ppm para o NH_3 . ^[1] Estes valores opõem-se aos detectados na ETAR de Matosinhos. As concentrações de NH_3 foram sempre bastantes inferiores às do H_2S o que é concordante com o que é normal ocorrer em estações de tratamento de águas residuais. ^[1]

Os processos de biofiltração apresentam eficiências de remoção de 100% para ambos os compostos. Relativamente aos sistemas de desodorização química, em ETARs onde os valores da concentração de H_2S não ultrapassaram os 6 ppm à entrada do sistema, obtiveram-se eficiências de remoção de cerca de 100%. ^[1] Estes valores podem ser comparados aos da ETAR de Matosinhos pois são da mesma ordem de grandeza. No entanto, os valores fornecidos por outras estações de tratamento onde se detecta cerca de 65 ppm de H_2S , e eficiências de remoção de cerca de 89%, não são passíveis de serem comparados. ^[1] Para o NH_3 , os valores fornecidos e calculados para Matosinhos são concordantes, 100% qualquer que seja C_{in} .

5.2 Capacidade de adsorção

O carvão utilizado como filtro de adsorção, Chemviron, CENTAUR[®] HSV, é um carvão não impregnado, projectado especialmente para a remoção de odores em estações de tratamento de águas residuais. Este adsorvente funciona também como catalisador da reacção de oxidação do H₂S, na presença do oxigénio existente na corrente alimentada. As características principais são apresentadas na Tabela 5.2.1. A ficha de especificações do carvão encontra-se no Anexo 7.

Tabela 5.2.1: Propriedades principais do carvão.

Principais propriedades	Centaur HSV
Densidade do leito, kg/m ³	500
Área de superfície, (Método BET, N ₂), m ² /g	800
Breakthrough com H ₂ S a 200 ppm, g/mL	0.04

Estudos realizados indicam que o H₂S adsorve neste carvão segundo uma isotérmica de Langmuir [20]; esta isotérmica para concentrações baixas de soluto, aproxima-se à isotérmica de Henry.

Dado que não foi possível obter junto do fabricante a actividade catalítica do carvão na decomposição do H₂S, decidiu-se estimar a capacidade máxima de remoção deste adsorvente por adsorção.

Durante o período em que se efectuaram medições verificou-se que a concentração de H₂S à entrada da torre não era constante, mas apresentava um valor médio de cerca de 80 ppm. Para esta gama de concentrações, a adsorção do H₂S no carvão activado segue uma isotérmica linear, Figura 5.2.1. A isotérmica apresentada na Figura 5.2.1 foi disponibilizada pelo fabricante (Anexo 6) e refere-se à temperatura ambiente. Para a concentração média de 80 ppm, a concentração adsorvida de equilíbrio é cerca de 0,016 g/mL.

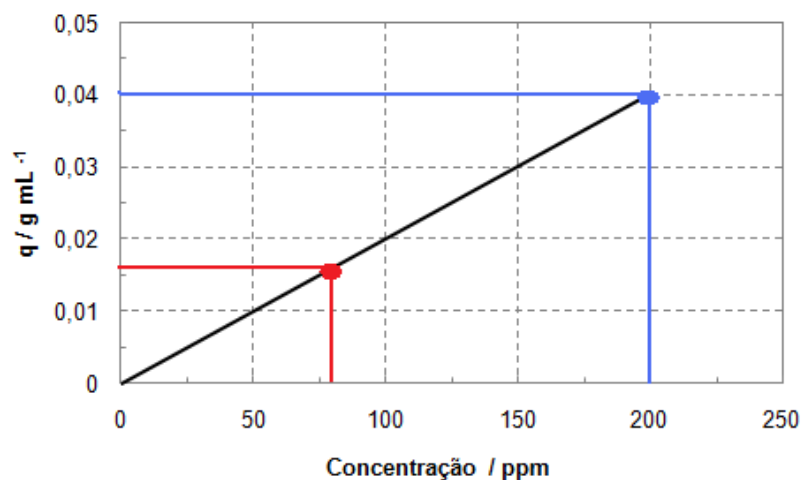


Figura 5.2.1: Isotérmica de adsorção do H_2S no carvão activado à temperatura ambiente.

A coluna de adsorção da ETAR de Matosinhos é composta por dois leitos de carvão activado - Figura 3.1.3. A massa de carvão introduzida dentro da coluna foi 3632 kg. Tendo em atenção a massa volúmica do carvão no leito (Tabela 5.2.1), o volume dos leitos é:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{3632}{0,50} = 7264 \text{ L} \quad (5.2.1)$$

onde m é a massa de carvão na coluna e ρ a massa volúmica do carvão no leito. Desta forma a capacidade máxima de adsorção da coluna para a concentração de entrada de H_2S de 80 ppm é:

$$q_{eq} \times V_{leitos} = 0,016 \times 7264 = 116,2 \text{ kg} \quad (5.2.2)$$

onde q_{eq} é a concentração adsorvida de equilíbrio, e V_{leitos} é o volume dos leitos de carvão.

No manual de especificações da coluna de adsorção é mencionado o caudal do ventilador como sendo de $7032 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Integrando o produto do caudal pela concentração durante um certo período de tempo obtém-se a massa de H_2S adsorvida:

$$\bullet \int_0^t Q \times C \, dt \quad (5.2.3)$$

Convertendo a concentração de H_2S em unidades do SI, temos:

$$C_{ppm} = C_{mg\ m^{-3}} \times \left(\frac{V_{molar(gás)}}{M_w} \right) \Leftrightarrow C_{mg\ m^{-3}} = 1,13 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-3} \quad (5.2.4)$$

Admitindo agora que a coluna de adsorção funciona 12 horas por dia (só quando as centrífugas estão a desidratar lamas), vem:

$$\int_0^{12} 7032 \times 1,13 \cdot 10^{-4} dt = 9,54 \text{ kg}$$

Verifica-se assim que em 12 horas de funcionamento o carvão adsorve 9,54 kg de H_2S . Desta forma, para atingir a capacidade máxima da coluna de adsorção são necessárias apenas 144 horas de funcionamento (12 dias).

Durante os três meses de monitorização da coluna de adsorção verificou-se que a sua eficiência de remoção não diminuiu. Desta forma conclui-se que o carvão não só remove o H_2S por adsorção como deverá catalisar a sua oxidação. Este facto é compatível com a análise elementar do carvão, que indica a presença de vários metais ^{[6][16]} e com a indicação do fabricante que reclama que o carvão tem propriedades catalíticas. O H_2S deverá ser convertido a ácido sulfúrico, o qual é facilmente removido dissolvido na água de condensação. Os condensados e lixiviados acumulam-se na base da torre donde são periodicamente purgados. O NH_3 reage com o H_2SO_4 presente no carvão para originar sulfato de amónia, o qual também é solúvel em água.

Uma vez que não se detectou qualquer ocorrência dos gases odoríficos na saída para o exterior da torre, não houve necessidade de efectuar a regeneração do carvão.

6 Conclusões

Existem três períodos distintos durante o dia em que existe um maior caudal de águas residuais a chegar à ETAR: nas primeiras horas da manhã, horas de almoço e horas de jantar. Consequentemente, há uma maior libertação de gases nessas alturas do dia.

Em termos gerais, na monitorização realizada nas instalações que são cobertas pelas torres de desodorização química, podemos verificar que há locais onde se detecta maiores concentrações de sulfureto de hidrogénio. A obra de entrada é um local de elevada ocorrência de odores, principalmente na gradagem. A etapa de desarenamento e desengorduramento é o segundo local de grande libertação de gases, sendo nos decantadores que se detecta uma menor concentração destes. As concentrações de H_2S detectadas oscilaram entre 0 e 17 ppm e não ultrapassaram os 25 ppm. Devido à não ocorrência de amoníaco nas instalações, decidiu-se desligar a torre ácida, responsável pela eliminação dos compostos azotados.

As respostas do pH e do potencial redox estão relacionadas entre si e com a concentração de H_2S . Quando existe uma maior quantidade de gás a combater, há uma maior frequência de injeção de hipoclorito de sódio para dentro da torre, o rH baixa mais rapidamente atingindo o limite mínimo do *set-point* que faz a bomba funcionar. No mesmo intervalo de tempo os valores de pH sofrem um pequeno declínio. A quantidade de reagentes introduzida nas torres não se alterou. Nos meses de menor ocorrência de odores, é recomendável uma redução na quantidade de reagentes utilizada.

A eficiência de remoção esteve quase sempre no valor óptimo, 100 %, embora tenham ocorrido situações pontuais em que a eficiência não ultrapassou os 80%.

As lamas tratadas no edifício de desidratação libertam grandes quantidades de gás sulfídrico, este ar odorífico é diluído com o proveniente dos espessadores que apresenta uma menor porção deste composto. O amoníaco ocorre em menores quantidades, mas acompanha a ocorrência de H_2S .

O processo de adsorção em filtros de carvão activado é bastante eficiente, nunca se detectou H_2S e NH_3 à saída das chaminés.

Durante os três meses de monitorização da coluna de adsorção, a sua eficiência de remoção não diminuiu. Desta forma conclui-se que o carvão não só remove o H_2S por adsorção como deve catalisar a sua oxidação.

O sistema de desodorização por filtros de carvão activado é o mais eficiente existente na ETAR de Matosinhos, pois eliminou maiores concentrações de gases odoríficos com uma eficiência constante de 100%.

7 Avaliação do trabalho realizado

7.1 Objectivos Realizados

- Estado actual dos sistemas de desodorização:

Foram mostrados os vários aspectos decorrentes da problemática dos odores nas ETARs, assim como a explicação da origem e o porquê da sua ocorrência. Foram sintetizados os conceitos base dos principais sistemas de desodorização e foi realizada uma breve análise do estado actual destes em Portugal Continental. Foram apresentados os sistemas de desodorização existentes na ETAR de Matosinhos.

- Métodos:

Foram expostos os esquemas da ETAR mostrando os pontos de monitorização e descritos os procedimentos efectuados nas medições. Apresentou-se os sistemas de desodorização existentes na ETAR de Matosinhos.

- Lavagem química (oxidação):

Foram apresentados os resultados da monitorização e analisados os principais aspectos que influenciaram a eficiência de remoção dos compostos em estudo (H_2S e NH_3). Correlacionou-se as respostas dos parâmetros pH e potencial de oxidação redução com a quantidade de sulfureto de hidrogénio que é aspirada e inserida dentro das torres.

- Adsorção em filtros de carvão activado:

Para este sistema de desodorização, foram apresentados os resultados da monitorização e discussão dos valores dos mesmos. Realizou-se um estudo acerca da capacidade máxima de adsorção do carvão activado para o sulfureto de hidrogénio.

7.2 Outros Trabalhos Realizados

Esta tese foi realizada em ambiente empresarial incorporando uma equipa dinâmica que actua em todos os campos do tratamento de águas residuais e de consumo. Além do estudo dos processos de desodorização, foi realizado um acompanhamento dos trabalhos de limpeza e manutenção das torres de lavagem química e das calibrações efectuadas aos medidores em contínuo de H_2S .

Foi realizada uma pequena participação na preparação de uma auditoria, acompanhando alguns passos de organização de documentos.

7.3 Limitações e Trabalho Futuro

Esta tese pretende dar uma visão global dos sistemas de desodorização para ETARs, em particular para uma das estações que a empresa explora. Existem limitações a este trabalho de monitorização de gases, entre elas, o controlo da ocorrência de odores. No que diz respeito à lavagem química, há a impossibilidade de controlar o afluente recebido e as próprias limitações das instalações. Existe portanto algum trabalho futuro que poderá ser realizado a nível de aumento de eficiência, qualidade e valorização do processo. Em particular, como parâmetro vanguardista desta tese, pode ser realizado um esforço adicional para poupar reagentes nas épocas de menor ocorrência de odores.

7.4 Apreciação final

O estágio realizado na Efacec Ambiente S.A., e que conduziu à produção desta tese, além de se provar uma mais valia a nível técnico e profissional, com a aprendizagem e aplicação de valências, tornou-se numa experiência pessoal muito gratificante. A nível do conteúdo da tese, foram estabelecidas constatações e comparações entre os dois sistemas de desodorização e que podem no futuro ser usadas para melhoramentos no abatimento e combate dos odores indesejados. Deve-se criar uma maior consciencialização do impacte real que os odores provenientes de uma ETAR têm no meio ambiente e na saúde humana.

Referências

- [1] Antunes, Rosa - Odores em Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas - Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2006;
- [2] ATSDR (2004). Ammonia - ToxFAQs. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Public Health Science, United States Department of Health and Human Services. Atlanta, September, 2004. (www.atsdr.cdc.gov);
- [3] ATSDR (2006). Hydrogen sulfide - ToxFAQs. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Public Health Science, United States Department of Health and Human Services. Atlanta, July, 2006. (www.atsdr.cdc.gov);
- [4] Chen, L. et all. Absorption of H₂S in NaOCl Caustic Aqueous Solution. Environmental Progress, Vol 20, No 3 pp 175-181, 2001;
- [5] Flickinger, Michael C., Drew, Stephen W., Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation, Edição de Wiley, 1999. ISBN 0-471-13822-3;
- [6] Gardner, T.H. et all. Fuel processor integrated H₂S catalytic partial oxidation technology for sulfur removal in fuel cell power plants. Elsevier, Fuel 81 pp 2157-2166, 2002;
- [7] Koe, L.C.C., Yang, F. A bioscrubber for hydrogen sulphide removal. Water Science and Technology, Vol 41, No 6 pp 141-145, IWA Publishing 2000;
- [8] McNab, D. A Draft Code of Practice on Assessment and Control of Odour Nuisance from Waste Water Treatment Works. Scottish Executive, Environment Group, Air Noise & Nuisance Team, 2004. (www.scotland.gov.uk);
- [9] Manteigas, Mário. Controlo de Odores em Estações de Tratamento de Águas Residuais - Tecnologias e Exemplos de Aplicação;
- [10] Metcalf & Eddy - Wastewater engineering : treatment and reuse. 4th edition Boston: McGraw Hill, 2003. ISBN 0-07-041878-0;
- [11] Moosavi, G.R., et all. Biotechnology Advances in Treatment of Air Streams Containing H₂S- Journal of Biological Sciences Vol.5, No 2 pp 175-175, 2005. ISBN 1727-3048;

- [12] Moraes, Hugo. et all. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental - Fontes de Odores nas Estações de Tratamento de esgoto do DF;
- [13] National Biosolids Partnership (NBP). National manual of good practice for biosolids, chapter 6 - odor control. USA, January, 2005. (www.biosolids.org);
- [14] NP 1796:2004. Norma Portuguesa sobre Segurança e saúde no trabalho. Valores limite de exposição profissional a agentes químicos (3ª Edição). IPQ (Ed.)
- [15] Schlegelmilch, M. et all. Odour management and treatment technologies: An overview - Waste Management, No 25, pp 928-939, Elsevier 2005;
- [16] Schwartz, V. et all. Selective Catalytic Oxidation of hydrogen sulphide - Oak Ridge National Laboratory, 2005;
- [17] Somnath, B. et all. Application of Packed Scrubbers for Air Emissions Control in Municipal Wastewater Treatment Plants - Environmental Progress, Vol.17, No.1, pp 9-18, Spring 1998;
- [18] van Groenestijn, J.W., Kraakman, N.J.R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe - Chemical Engineering Journal 113, pp 85-91, 2005;
- [19] WEF/ASCE. Odor control in wastewater treatment plants. Water Environmental Federation (WEF) manual of practice n 22 and American Society of Civil Engineers (ASCE) manuals and reports on engineering practice n 82. Edição de ASCE Publications, 1995. ISBN 0-78-440085-7.
- [20] Wu, X. et all. Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen. Elsevier, Carbon Vol.45 pp 1354-1363, 2007;

Páginas da internet

- [a] <http://www.biosystems.com/products/product.asp?id=1>, acedida a 20 de Junho de 2009
- [b] <http://www.biosystems.com/products/product.asp?id=31>, acedida a 20 de Junho de 2009
- [c] http://www.efacec.pt/presentationLayer/efacec_home_00.aspx?idioma=1, acedida a 10 de Março de 2009
- [d] <http://www.fct.unl.pt/campus-verde/qualidade-do-ar-l/DL%2078-2004,%203%20Abr.pdf>, acedida a 23 de Março de 2009
- [e] <http://dre.pt/pdf1s/2006/01/016B00/05130515.pdf>, acedida a 23 de Março de 2009

Anexo 1 - Documentação técnica dos sistemas de desodorização

1.1 Torres de desodorização química

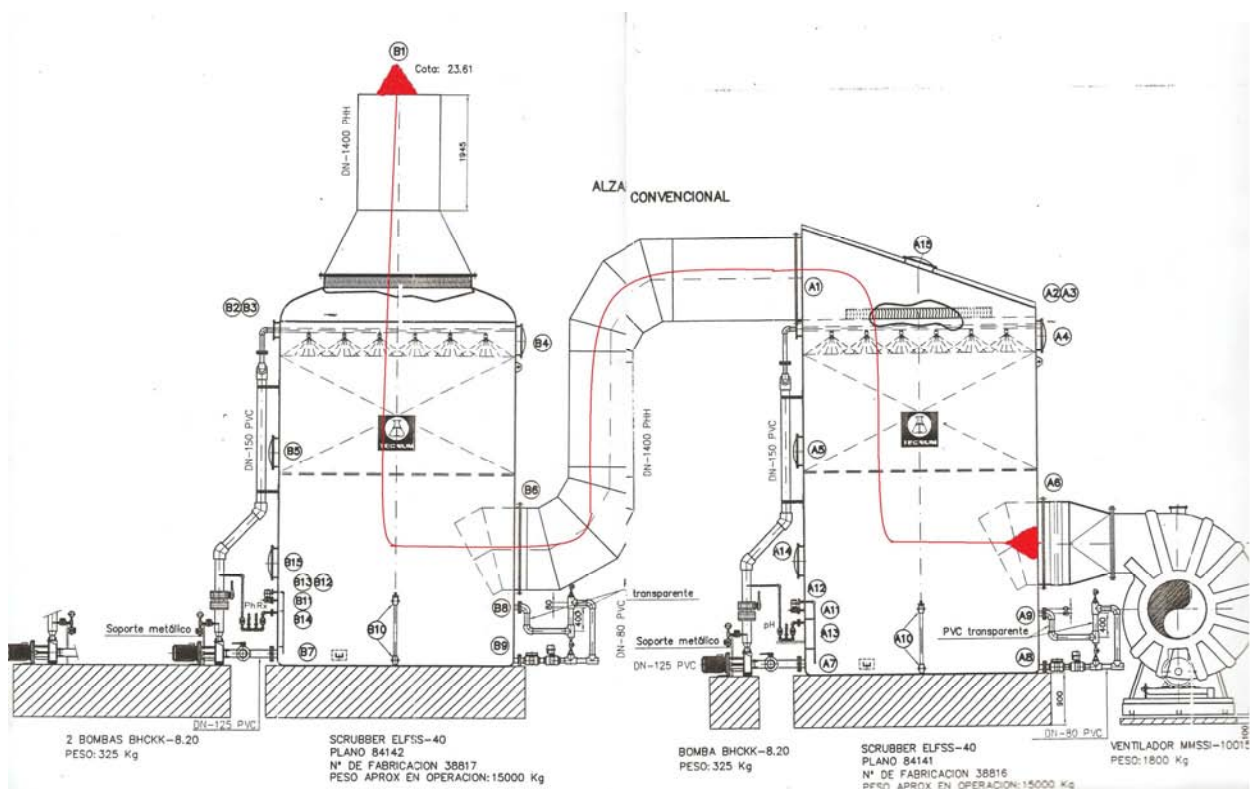


Figura 1.1.1: Esquema representativo das torres de desodorização.

As torres são verticais e funcionam em série. O ar entra no ventilador (lado direito) e segue o percurso indicado a vermelho. A primeira torre pela qual o ar passa é a torre ácida, onde são eliminados os compostos odoríficos azotados (ex. NH_3). Após esta passagem, segue para a torre nº2, alcalina/oxidante, onde são removidos por absorção os compostos sulfurados (H_2S), sendo depois expelido pela chaminé para a atmosfera.

Descrição das torres de desodorização e dos tanques de armazenamento.

Ficha técnica:

São duas torres de lavagem (*scrubbers*) compactas e verticais.

- Material de resistência química: resina Bisfenólica / fibra de vidro;
- Material de resistência mecânica: resina Ortoftálica / fibra de vidro;
- Diâmetro das torres: 4 m;
- Primeira torre tem uma altura de 7,625 m e 15000 kg de peso;
- Segunda torre tem uma altura de 6,650 m e 15000 kg de peso;
- O material das torres tem uma espessura de 8 mm;
- O meio de enchimento/contacto é feito por anéis de 50 mm de diâmetro;
- O separador de gotas é vertical;
- A capacidade dos reservatórios no fundo das torres é de 13000 L.

A aspiração dos gases é feita através de um ventilador de grandes dimensões colocado a jusante das torres. Este aspira através das tubagens colocadas ao longo de todos os pontos de tratamento controlados.



Figura 1.1.2: Ventilador das torres de desodorização química (esquerda) e grades de aspiração (direita).

Tanque de Hipoclorito de sódio

- NaOCl a 14 %;
- Material de resistência química: resina Bisfenólica / fibra de vidro;
- Material de resistência mecânica: resina Ortoftálica / fibra de vidro;
- Diâmetro de 1,8 m;
- Altura total de 4,39 m;
- O material do tanque tem uma espessura de 5 mm;
- Capacidade de 10000 L.

Tanque de Hidróxido de sódio

- NaOH a 25 %;
- Material de resistência química: resina Bisfenólica / fibra de vidro;
- Material de resistência mecânica: resina Ortoftálica / fibra de vidro;
- Diâmetro de 1,8 m;
- Altura total de 2,5 m;
- O material do tanque tem uma espessura de 5 mm;
- Capacidade de 5000 L.



Figura 1.1.3: Tanques de armazenamento de NaOH (esquerda) e NaOCl (direita).

Tanque de ácido sulfúrico



- H_2SO_4 a 40 %;
- Material de resistência química: PVC com 3 mm de espessura;
- Material de resistência mecânica: resina Ortoftálica / fibra de vidro com 5 mm de espessura;
- Diâmetro de 1,4 m;
- Altura total de 1,650 m;
- Capacidade de 2000 L.

Figura 1.1.4: Tanque de armazenamento de H_2SO_4 .

1.2 Torres de adsorção em filtros de carvão activado



Figura 1.2.1: Colunas de adsorção em filtros de carvão activado.

A instalação fundamenta-se num processo de tratamento de gases numa torre de contacto vertical TECNIUM de leito duplo, modelo ECV, contendo carvão activado. Neste processo, a adsorção do gás contaminado efectua-se mediante a circulação do gás através dos leitos de carvão activado de grande superfície específica e de estrutura porosa de forma a conseguir-se um contacto óptimo gás-sólido, que permita uma grande adsorção em função do tempo de contacto estabelecido.

Os leitos de carvão activado são sustentados mediante barreiras desmontáveis de grande área de passagem e baixa perda de carga.

Foi previsto o tratamento de um caudal total de ar de $7032 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. Um ventilador centrífugo impulsiona o ar a desodorizar até ao interior da coluna. Mediante uma válvula de mariposa consegue-se regular o caudal de ar a tratar.

Descrição da coluna de adsorção

Ficha técnica:

- Material de resistência química: resina estervinílica/fibra de vidro;
- Material de reforço mecânico: resina ortoftálica/fibra de vidro;
- Diâmetro: 2500 mm;
- Altura total aproximada: 2100 mm;
- Espessura do material: 6 mm;
- Peso (sem carvão): 510 kg.

Regeneração:

(Instruções retiradas do manual de arranque e manutenção da coluna)

Este tipo de carvão CENTAUR - HSV, é regenerável com água. Esta etapa processa-se da seguinte forma:

- a) Desligar o ventilador ou a passagem de ar através da coluna e colocar uma flange cega na entrada de ar na mesma;
- b) Abrir a válvula de macho esférico situada na parte superior do cilindro da coluna por forma a servir como «Over-flow»;
- c) Encher lentamente (cerca de $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) a coluna com água através da válvula de macho esférico situada na parte inferior no cilindro da coluna até transbordar pela válvula superior;
- d) Parar a entrada de água e deixar em repouso durante 4 horas, permitindo assim ao carvão libertar todos os gases retidos;

- e) Após as 4 horas de repouso, introduzir água em contínuo a um caudal aproximado de 2 m³ h⁻¹ durante pelo menos 28 horas. Esta água poderá ser canalizada desde a válvula superior até um esgoto ou outros sistema alternativo ou ainda introduzida de novo à entrada da ETAR;
- f) Terminada esta operação, abrir a válvula inferior como dreno para o esgoto por forma a esvaziar a torre;
- g) De seguida, retirar a flange cega da entrada de ar na coluna e restabelecer a ligação da tubagem ao ventilador. Assegurar-se de que não ficam quaisquer objectos estranhos dentro da conduta de ar que possam danificar os equipamentos;
- h) Colocar o ventilador em funcionamento, este em condições normais deverá estar em funcionamento contínuo.

ATENÇÃO: a água resultante da regeneração será ácida. A concentração do ácido dependerá da quantidade de H₂S adsorvido durante o seu trabalho desde o início ou desde a última regeneração, podendo chegar a pH=1 nas primeiras águas utilizadas, aumentando o seu valor lentamente com a continuação das lavagens.

Anexo 2 Registo real das monitorizações

Desodorização química

Tabela 2.1: Resultados das medições pontuais em cada local de monitorização para o H₂S

Mês	Dia	Hora	T (°C)	OE	H ₂ S (ppm)		Saída
					Desarenadores	Decantadores	
Abril	1	11h00	18	5	4,32	7,30	0
	7	15h00	19	2	1,19	1,94	0
	9	11h30	16	0	1,59	1,56	0
	15	10h15	15	0	0,14	0,64	0
		15h00	16	0	0	0,63	0
	20	10h30	18	0	0	1,60	0
		15h30	20	0	0	1,19	0
	21	11h30	19	4	0	1,16	0
		15h45	22	6	0	2,18	0
	22	16h50	24	0	0	2,15	0
Maio	12	10h00	21	8	3,54	2,58	0
		14h00	23	5	2,21	2,24	0
	15	9h00	20	15	8,85	9,42	6
	18	10h30	21	2	0	2	ND
	20	9h00	19	10	7	13	ND
		12h00	25	4	3	3	ND
Junho	1	9h40	24	5	5,64	5,66	3
		15h45	26	6	5,06	3,53	3
		17h45	26	11	7,39	6,01	3
	2	9h45	20	7	8,59	6,87	3
		15h30	22	5	4,80	4,47	0
	3	10h00	20	10	9,11	5,70	3
		12h00	21	0	3,01	2,66	0
		14h00	23	3	4,09	3,66	0
		16h15	26	10	9,18	5,58	4
	4	13h00	25	12	9,48	3,49	0
		15h45	27	17	4,31	5,68	0
	5	11h00	21	3	3,67	3,18	0
		12h00	22	2	3,14	3,20	0
		14h30	23	4	8,15	4,56	0

Tabela 2.1: Resultados das medições pontuais em cada local de monitorização para o H₂S (continuação).

Mês	Dia	Hora	T (°C)	OE	H ₂ S (ppm)		Saída
					Desarenadores	Decantadores	
Junho	8	10h30	18	0	0,57	1,31	0
	9	10h00	19	7	3,81	3,28	0
	15	10h30	19	0	2,83	2,79	0
		16h00	21	2	4,31	4,69	0
	16	10h00	20	10	9,12	8,04	ND
		15h30	21	7	6,92	7,48	ND
	22	10h30	24	ND*	2,52	6,74	ND
		15h00	26	ND*	9,51	11,57	ND
	23	10h00	19	ND*	24,95	20,31	ND
		12h30	22	ND*	7,44	11,02	ND
		14h00	23	ND*	7,65	12,47	ND
		16h00	23	ND*	10,77	17,17	ND
	25	10h00	24	ND*	13,57	10,51	ND
		11h15	25	ND*	6,32	6,87	ND
	30	9h30	25	ND*	15,87	15,02	ND

OE, Obra de entrada

ND, Não determinado

* Edifício da obra de entrada sem telhado

Tabela 2.2: Valores da monitorização realizada no mês de Abril, Maio e Junho para o H₂S e NH₃.

Mês	Dia	Hora	T (°C)	C _{in} H ₂ S (ppm)	C _{in} NH ₃ (ppm)	C _{out} H ₂ S (ppm)	C _{out} NH ₃ (ppm)	E.R. H ₂ S (%)	E.R. NH ₃ (%)
Abril	1	11h00	18	6,29	0	0	ND	100	ND
	7	15h00	19	1,47	0	0	ND	100	ND
	9	11h30	16	1,37	0	0	ND	100	ND
	15	10h15	15	0,44	0	0	ND	100	ND
		15h00	16	0,40	0	0	ND	100	ND
	20	10h30	18	1,02	0	0	ND	100	ND
		15h30	20	0,76	0	0	ND	100	ND
	21	11h30	19	1,24	0	0	ND	100	ND
		15h45	22	2,13	0	0	ND	100	ND
	22	16h50	24	1,36	0	0	ND	100	ND
Maio	12	10h00	21	3,48	0	0	ND	100	ND
		14h00	23	2,58	0	0	ND	100	ND
	15	9h00	20	9,97	0	6	ND	40	ND
	18	10h30	21	1,52	0	ND	ND	ND	ND
	20	9h00	19	11,17	0	ND	ND	ND	ND
		12h00	25	3,12	0	ND	ND	ND	ND

Tabela 2.2: Valores da monitorização realizada no mês de Abril, Maio e Junho para o H₂S e NH₃ (continuação).

Mês	Dia	Hora	T (°C)	C _{in} H ₂ S (ppm)	C _{in} NH ₃ (ppm)	C _{out} H ₂ S (ppm)	C _{out} NH ₃ (ppm)	E.R. H ₂ S (%)	E.R. NH ₃ (%)
Junho	1	9h40	24	5,57	0	3	ND	46	ND
		15h45	26	4,20	0	3	ND	29	ND
		17h45	26	6,96	0	3	ND	57	ND
	2	9h45	20	7,29	0	3	ND	59	ND
		15h30	22	4,61	0	0	ND	100	ND
	3	10h00	20	7,05	0	3	ND	57	ND
		12h00	21	2,41	0	0	ND	100	ND
		14h00	23	3,68	0	0	ND	100	ND
		16h15	26	6,99	0	4	ND	43	ND
	4	13h00	25	5,98	0	0	ND	100	ND
		15h45	27	6,14	0	0	ND	100	ND
	5	11h00	21	3,27	0	0	ND	100	ND
		12h00	22	3,03	0	0	ND	100	ND
		14h30	23	5,34	0	0	ND	100	ND
	8	10h30	18	0,97	0	0	ND	100	ND
	9	10h00	19	3,87	0	0	ND	100	ND
	15	10h30	19	2,45	0	0	ND	100	ND
		16h00	21	4,26	0	0	ND	100	ND
	16	10h00	20	8,53	0	ND	ND	ND	ND
		15h30	21	7,28	0	ND	ND	ND	ND
	22	10h30	24	4,88*	0	ND	ND	ND	ND
		15h00	26	9,62*	1,75	ND	0	ND	ND
	23	10h00	19	18,85*	1,99	ND	0	ND	ND
		12h30	22	8,77*	1,75	3	0	66	ND
		14h00	23	9,74*	1,75	4	0	59	ND
		16h00	23	13,47*	1,90	3	0	78	ND
	25	10h00	24	9,91*	1,75	4	0	60	ND
		11h15	25	5,87*	1,27	2	0	66	ND
	30	9h30	25	13,33*	1,99	3	0	77	ND

E.R. - Eficiência de remoção

ND - Não Determinado

* Edifício da obra de entrada sem telhado

Adsorção em filtros de carvão activado

Tabela 2.3: Valores da monitorização realizada no mês de Abril, Maio e Junho para o H₂S e NH₃.

Mês	Dia	hora	T (°C)	C _{in} H ₂ S (ppm)	C _{in} NH ₃ (ppm)	C _{out} H ₂ S (ppm)	C _{out} NH ₃ (ppm)	E.R. H ₂ S (%)	E.R. NH ₃ (%)
Abril	1	11h00	18	14	0	ND	ND	ND	ND
	7	17h20	18	4	0	0	0	100	ND
	9	11h50	16	2	0	0	0	100	ND
	15	14h45	16	51	3	0	0	100	100
		16h45	17	45	3	0	0	100	100
	20	15h45	20	22	0	0	0	100	ND
		17h40	22	28	0	0	0	100	ND
	21	14h15	21	20	0	0	0	100	ND
		16h00	22	20	0	0	0	100	ND
	22	15h00	24	34	0	0	0	100	ND
		15h20	24	20	0	0	0	100	ND
Maio	20	9h30	20	50	3	0	0	100	100
		11h30	24	47	3	0	0	100	100
Junho	1	14h45	26	89	12	0	0	100	100
		15h30	26	157	16	0	0	100	100
	2	10h45	21	200	16	0	0	100	100
		14h30	24	118	8	0	0	100	100
	3	15h00	24	80	5	0	0	100	100
		15h45	26	76	6	0	0	100	100
	4	14h30	26	80	5	0	0	100	100
		16h00	28	61	3	0	0	100	100
	5	15h00	22	88	4	0	0	100	100
		16h00	22	67	3	0	0	100	100
	9	10h30	20	151	15	0	0	100	100
		12h00	20	89	5	0	0	100	100
	23	13h15	23	43	3	0	0	100	100
		15h00	23	65	5	0	0	100	100

E.R. - Eficiência de remoção

ND - Não determinado

Anexo 3

Medidores portáteis



3.1 Descrição do medidor de H_2S ^[b]

O *MultiPro* é um detector de gás multi-sensor que pode ser configurado para satisfazer uma ampla variedade de necessidades dos clientes.

Figura 3.1.1: Medidor portátil utilizado para a monitorização do H_2S . ^[b]

Métodos de amostragem

O *MultiPro* pode ser usado em modo de difusão ou de extracção de amostra. Em qualquer dos modos a amostra de gás precisa atingir os sensores para que o instrumento registre uma leitura de gás. Os sensores estão localizados na parte inferior do instrumento. Há três portas de sensor distintas que permitem que o ar atinja os sensores individuais. As portas dos sensores devem ser mantidas sem obstrução. Portas bloqueadas podem causar leituras imprecisas e potencialmente perigosas.



Figura 3.1.2: Conjunto de sensores que compõem o sistema de detecção do medidor.

Em modo de difusão, a atmosfera que está a ser medida alcança os sensores por meio de difusão através dos respiradouros da parte inferior do instrumento. Os movimentos normais do ar são suficientes para transportar a amostra até aos sensores. Os sensores reagem rapidamente a alterações nas concentrações dos gases que estão a ser medidos. A operação no estilo de difusão monitora somente a atmosfera que circunda o detector na sua proximidade imediata.

Capacidade do multi-sensor

O *MultiPro* pode ser configurado para monitorizar simultaneamente oxigénio, monóxido de carbono, sulfureto de hidrogénio, gases combustíveis e vapores. Usa sensores de gás tóxico electroquímicos projectados para minimizar os efeitos da interferência de gases comuns. São usadas diferentes unidades de medida, dependendo do gás que está a ser medido (Tabela 3.1.1).

Tabela 3.1.1: Unidades de medida do MultiPro.

Tipo de Risco	Unidade de medida
Oxigénio (O ₂)	Percentagem em volume
Gás combustível	Percentagem do limite inferior de explosividade (% LEL)
Monóxido de carbono (CO) Sulfureto de hidrogénio (H ₂ S)	Partes por milhão (ppm)

Calibração de ar puro / Zero

As calibrações de ar puro/zero apenas podem ser executadas numa atmosfera que reconhecidamente contenha 20,9% de oxigénio, 0,0% de LEL e 0 ppm de gás tóxico. No próprio instrumento existe um botão *MODO* que se pressionado três vezes durante 2 segundos desencadeia a sequência de calibração. O *MultiPro* exhibe *AUTO CAL* durante um curto intervalo de tempo e então começa uma contagem regressiva de 5 segundos. Antes do termino desta contagem, deve-se pressionar o botão *MODO* para iniciar a calibração. Esta termina quando o instrumento começa outra contagem regressiva de 5 segundos.



3.2 Descrição do medidor de NH_3 ^[a]

O *ToxiPro* é um medidor que possui um único sensor de gás. Pode ser configurado para detectar oxigénio ou um de uma grande variedade de gases tóxicos.

Figura 3.2.1: Medidor portátil utilizado para a monitorização do NH_3 . ^[a]

Métodos de amostragem

O *ToxiPro* pode ser usado em modo de difusão ou de extracção de amostra. Em qualquer dos modos a amostra de gás precisa atingir os sensores para que o instrumento registre uma leitura. A porta do sensor deve ser mantida sem obstrução. Portas bloqueadas podem causar leituras imprecisas e potencialmente perigosas. Em modo de difusão, a atmosfera que está a ser medida alcança os sensores por meio de difusão através dos respiradouros da parte inferior do instrumento. Os movimentos normais do ar são suficientes para transportar a amostra até aos sensores. Os sensores reagem rapidamente a alterações nas concentrações dos gases que estão a ser medidos. A operação no estilo de difusão monitora somente a atmosfera que circunda o detector na sua proximidade imediata.

Sensores

Todas as versões do *ToxiPro*, excepto o modelo para detecção de O_2 , utilizam um sensor de gás electroquímico. O de oxigénio usa um sensor galvânico. Ambos os tipos de sensores são projectados para minimizar os efeitos da interferência de gases comuns.

Calibração

No próprio instrumento existe um botão MODO que se pressionado três vezes durante 2 segundos desencadeia a sequência de calibração. O *ToxiPro* exibe *CAL* durante um curto intervalo de tempo e então começa uma contagem regressiva de 5 segundos. Antes do termino desta contagem, deve-se pressionar o botão MODO para iniciar a calibração. Esta termina quando o instrumento começa outra contagem regressiva de 5 segundos.

Anexo 4 Operações de manutenção e limpeza das torres de lavagem química

Após a paragem das torres de desodorização, procedeu-se à abertura destas para limpeza.



Figura 4.1: Abertura da chaminé da torre.

A Figura 5.1 mostra o procedimento de abertura dos parafusos da chaminé. É um processo demorado e arriscado devido à elevada altura da torre e ao peso da chaminé.



Figura 4.2: Topo da torre ácida, nº 1.

A Figura 4.2 exhibe o material do topo da torre ácida. O ar após passar pelo tratamento ácido, passa por esta estrutura antes de seguir para a segunda torre. Encontra-se bastante danificado.



Figura 4.3: Tubagem por onde segue o ar da torre nº1.

Esta figura (Figura 5.3) apresenta o início da tubagem que une as duas torres. É a parte da tubagem descendente, que conduz o ar do topo da torre nº1 até à base da torre nº 2.



Figura 4.4: Separador de gotas antes (esquerda) e após (direita) limpeza.

A Figuras 4.4 mostra o separador de gotas que existe no topo da torre nº2. À esquerda da figura verifica-se que antes da limpeza, o separador se encontrava bastante colmatado pelos sais formados na reacção. É esta estrutura que transforma o líquido da solução de lavagem, colocada pelos chuveiros dentro da torre, em gotas. Antes da limpeza, eram expelidas pela chaminé da torre grandes quantidades de solução, exactamente pela obstrução da passagem desta para o interior da torre. Após a limpeza, Figura 4.4 (direita), esta situação não se voltou a verificar.

A Figura 4.5 exibe a totalidade do separador de gotas, desagregado, para melhor retirada e colocação deste no interior da torre.



Figura 4.5: Separador de gotas desagregado.

Antes da limpeza, os anéis de contacto encontravam-se repletos de sais agregados à sua estrutura, Figura 4.6 (esquerda). Os anéis fornecem uma elevada área de contacto entre o líquido de lavagem e o ar a tratar. Esta colmatção dificulta a transferência de massa, e, pode provocar a diminuição da eficiência de remoção do sistema. Estas estruturas são lavadas com água pressurizada, Figura 4.6 (direita).



Figura 4.6: Anéis de contacto, (*pall rings*), antes (esquerda) e após (direita) limpeza.



Figura 4.7: Suporte dos chuveiros antes (esquerda) e após (direita) limpeza.

Os suportes dos chuveiros também ficam com resíduos dos sais formados e por isso a sua limpeza é de certa forma necessária, Figura 4.7.



Figura 4.8: Chuveiro, topo (esquerda) e base (direita) após a limpeza.

Exemplo de um dos chuveiros existentes na torre nº 2 (Figura 4.8). É a partir destas estruturas que a solução de lavagem é introduzida na torre.



Figura 4.9: Tubagem por onde entra o ar na torre nº 2, alcalina/oxidante.

Na Figura 4.9, é apresentada o termo da tubagem que liga as duas torres. Encontra-se na base da torre nº 2 e daqui, o ar segue no sentido ascendente e assim se processa o sistema em contracorrente.



Figura 4.10: Suporte dos anéis de contacto na torre nº 2.

Os anéis de contacto encontram-se suspensos em suportes de malha bastante aberta. A Figura 4.10 mostra o suporte na base da torre.



Figura 4.11: Base da torre nº 2.

É na base da torre nº 2 que são introduzidos os dois reagentes que após se diluírem em água formam a solução de lavagem. Esta é depois, bombeada para o topo da torre, para os chuveiros. Nesta operação de manutenção de limpeza, foi retirada toda a solução existente na base. Na figura 4.11 verifica-se a existência de uma polpa (água e sais dissolvidos). Esta água foi utilizada na lavagem dos anéis e ficou retida na base. Posteriormente teve que ser aspirada para não interferir na solução de lavagem.

Anexo 5 Levantamento mensal / diário dos gráficos: $C_{in} \text{ H}_2\text{S}$ vs tempo

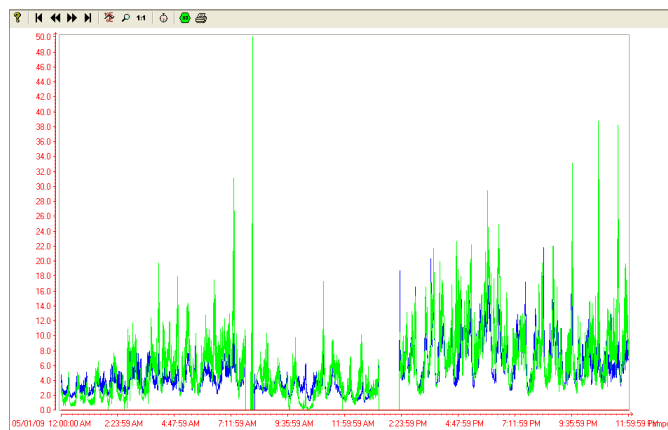


Figura 5.1: Concentração de H_2S em função do tempo durante o mês de Maio.

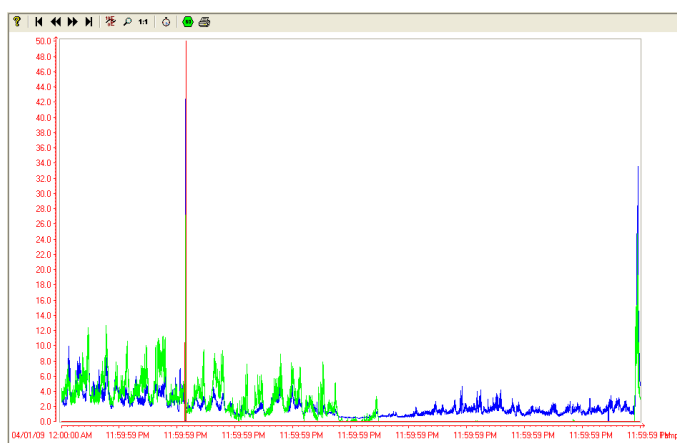


Figura 5.2: Concentração de H_2S em função do tempo durante o mês de Abril.

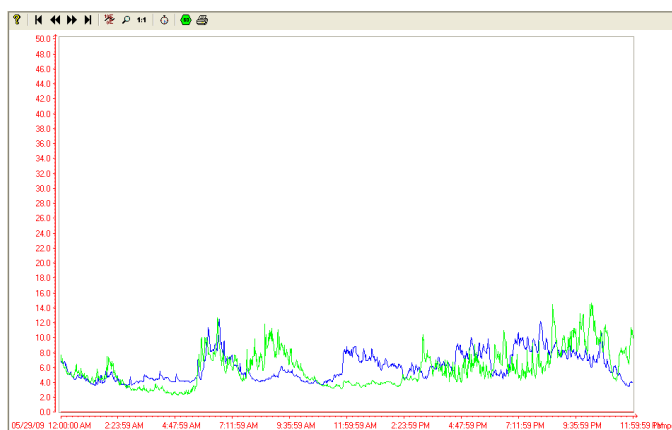


Figura 5.3: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 29 de Maio.

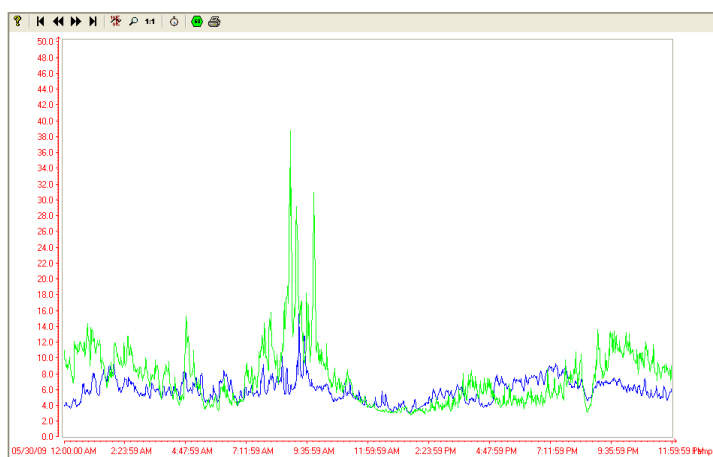


Figura 5.4: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 30 de Maio.

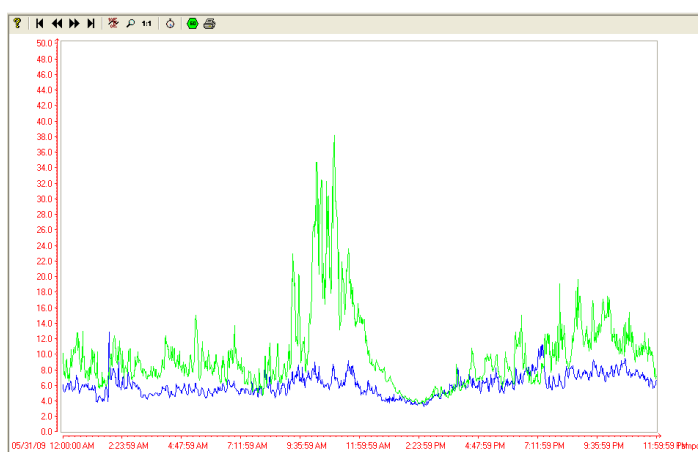


Figura 5.5: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 31 de Maio.

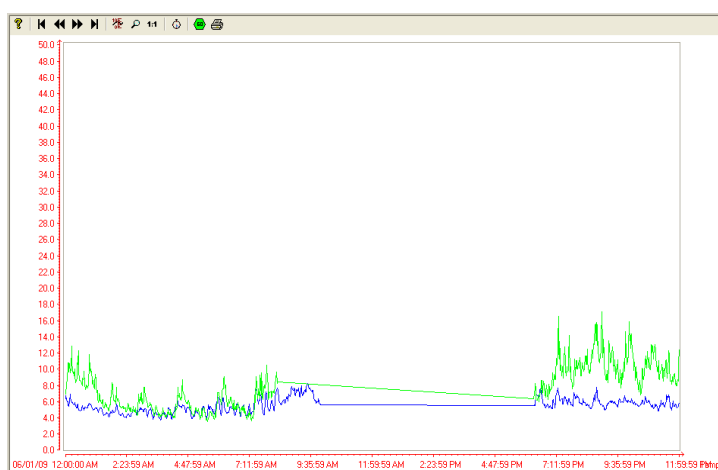


Figura 5.6: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 1 de Junho.

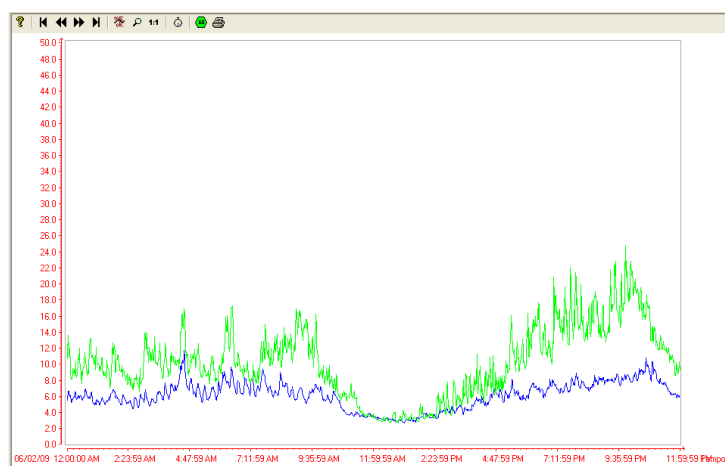


Figura 5.7: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 2 de Junho.

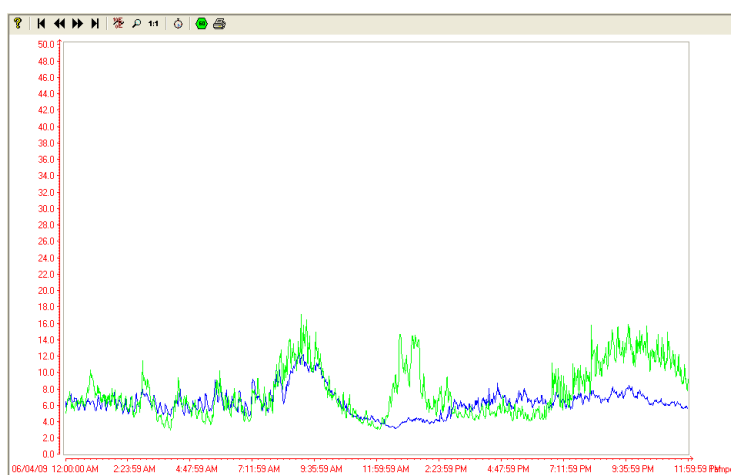


Figura 5.8: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 4 de Junho.

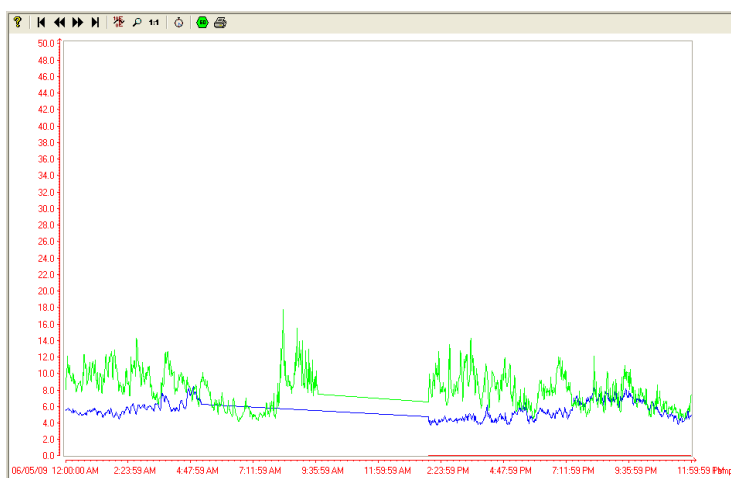


Figura 5.9: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 5 de Junho.

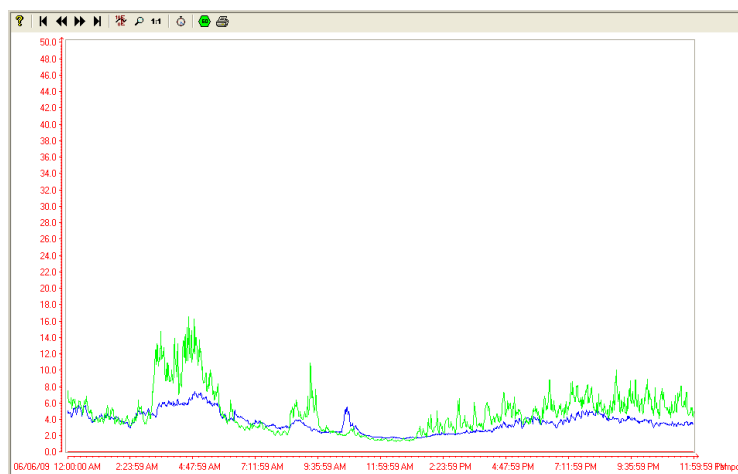


Figura 5.10: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 6 de Junho.

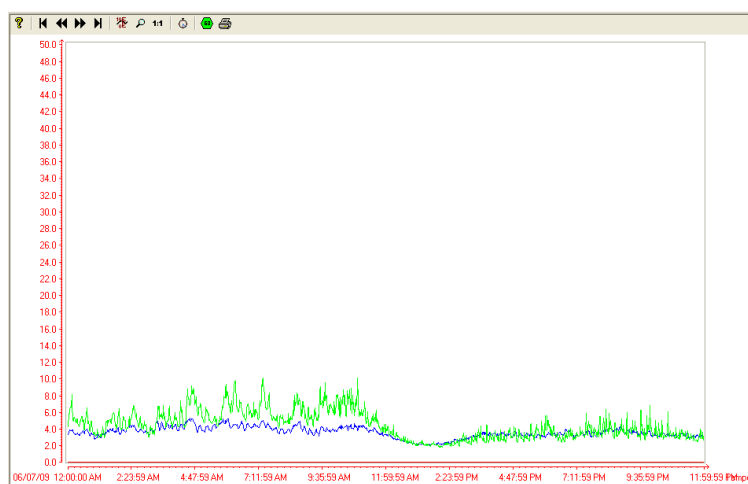


Figura 5.11: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 7 de Junho.

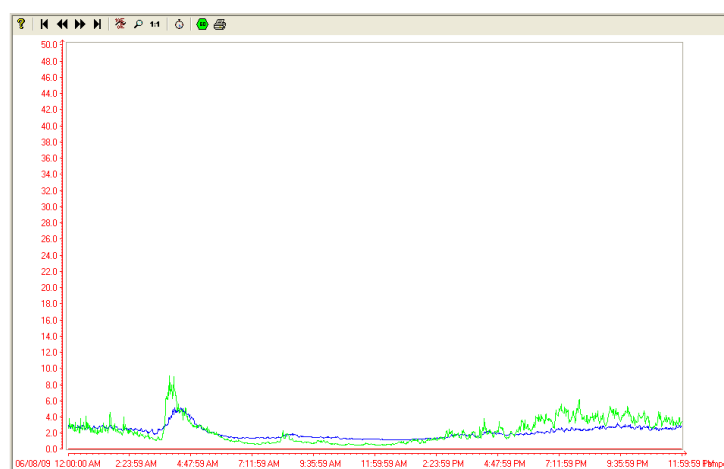


Figura 5.12: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 8 de Junho.

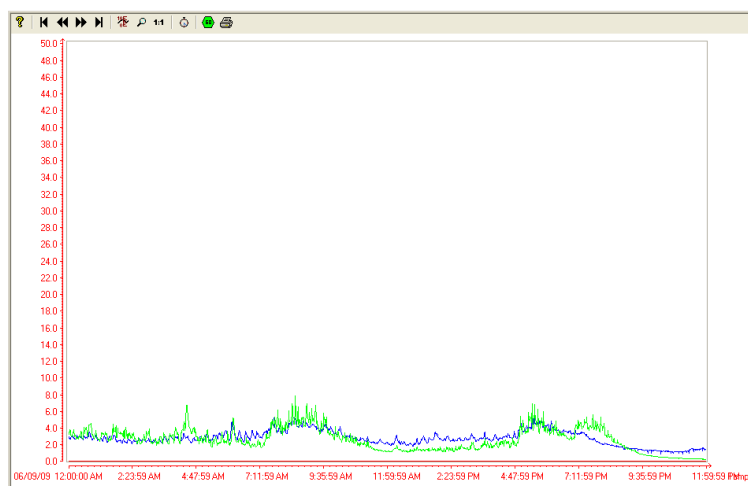


Figura 5.13: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 9 de Junho.

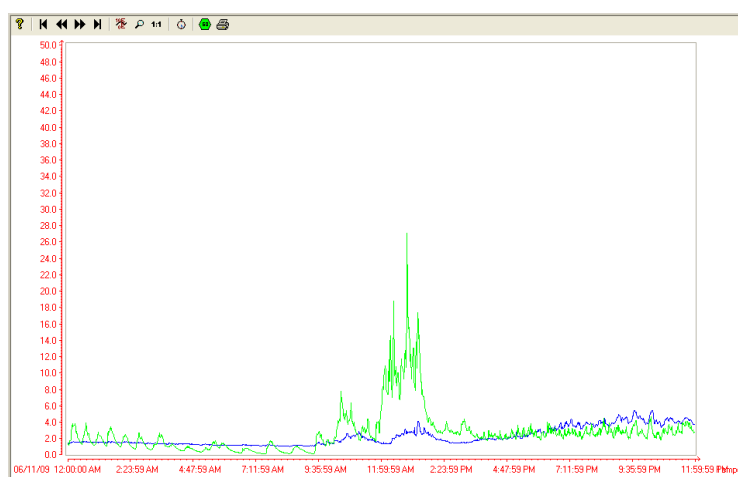


Figura 5.14: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 11 de Junho.

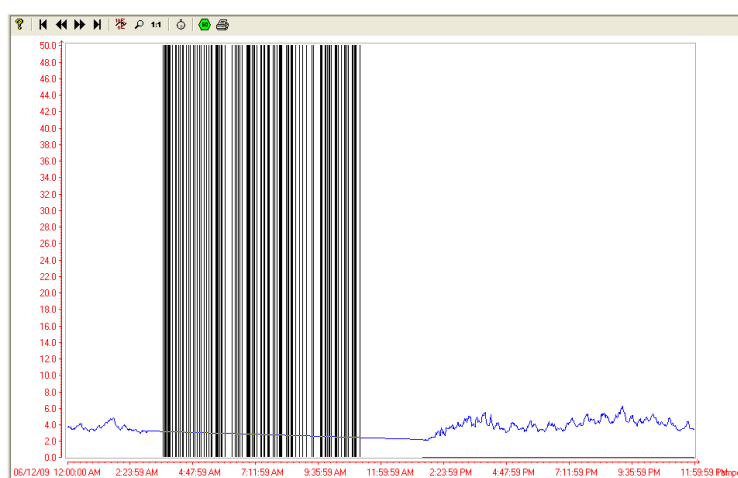


Figura 5.15: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 12 de Junho.

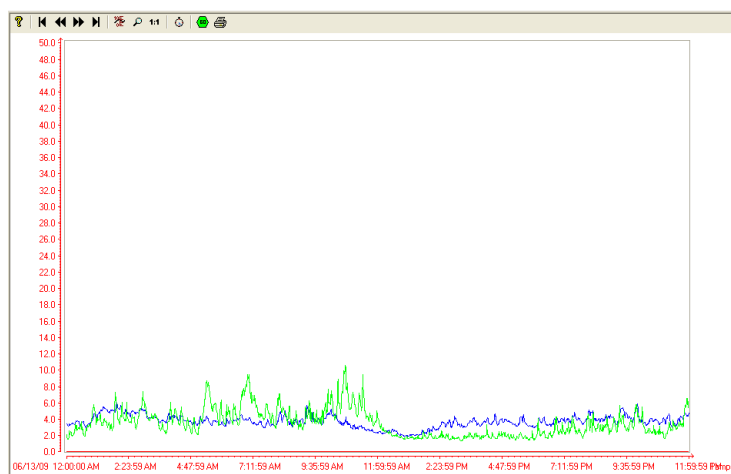


Figura 5.16: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 13 de Junho.

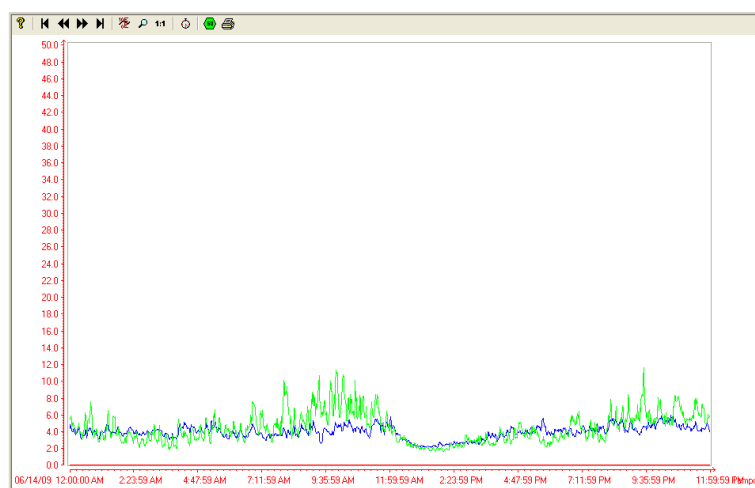


Figura 5.17: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 14 de Junho.

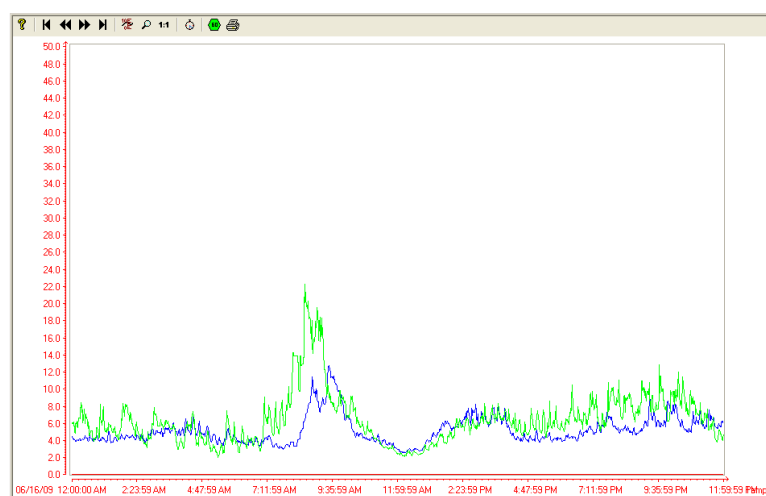


Figura 5.18: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 16 de Junho.

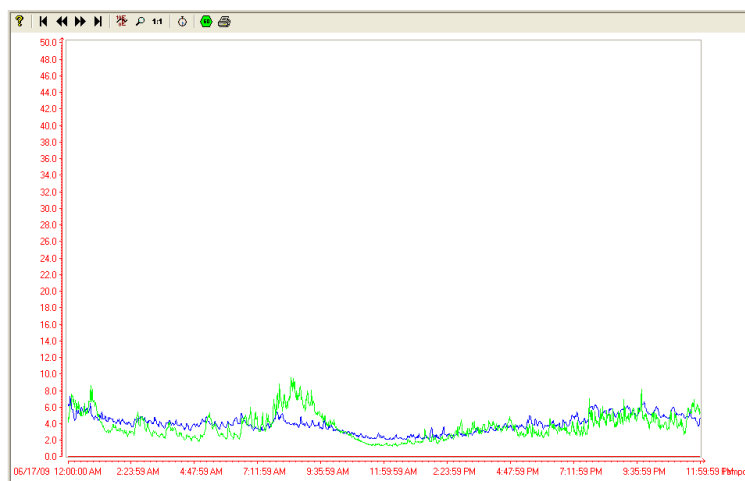


Figura 5.19: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 17 de Junho.

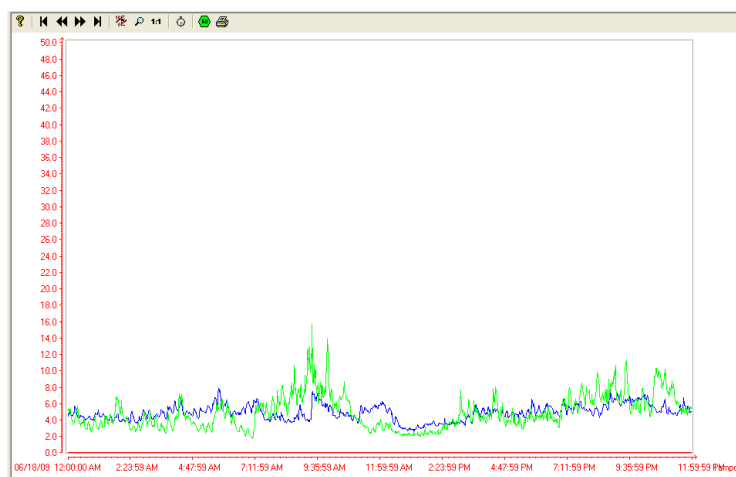


Figura 5.20: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 18 de Junho.

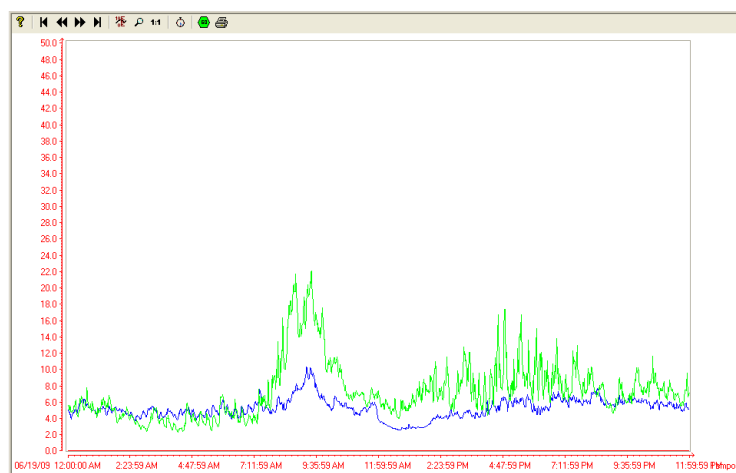


Figura 5.21: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 19 de Junho.

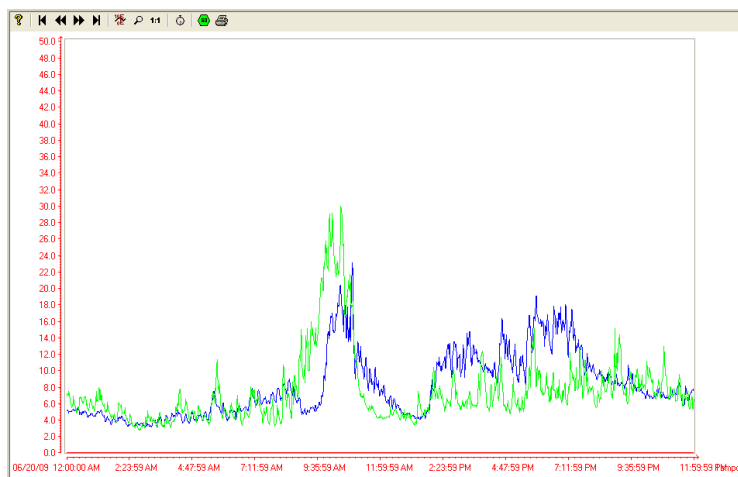


Figura 5.22: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 20 de Junho.

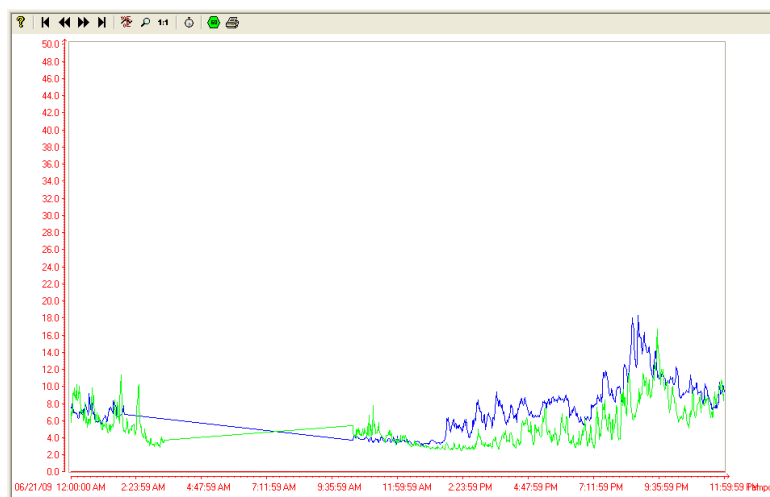


Figura 5.23: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 21 de Junho.

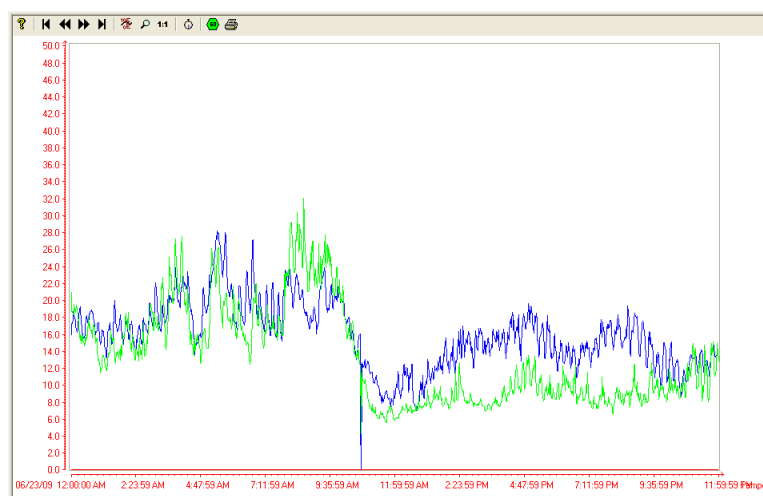


Figura 5.24: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 23 de Junho.

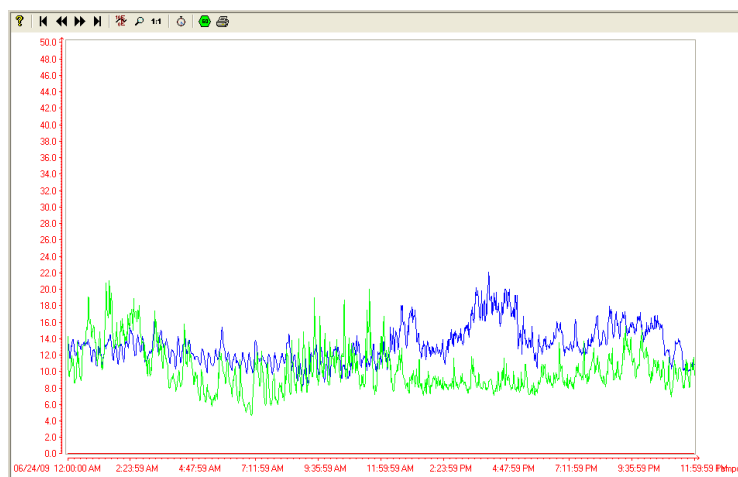


Figura 5.25: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 24 de Junho.

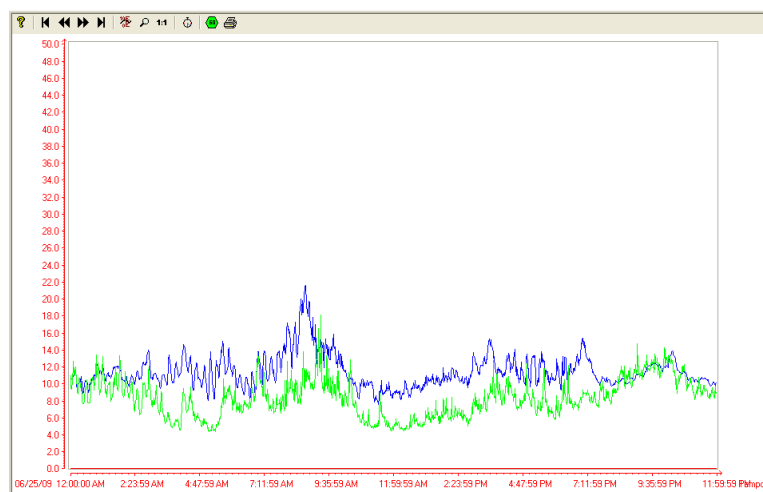


Figura 5.26: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 25 de Junho.

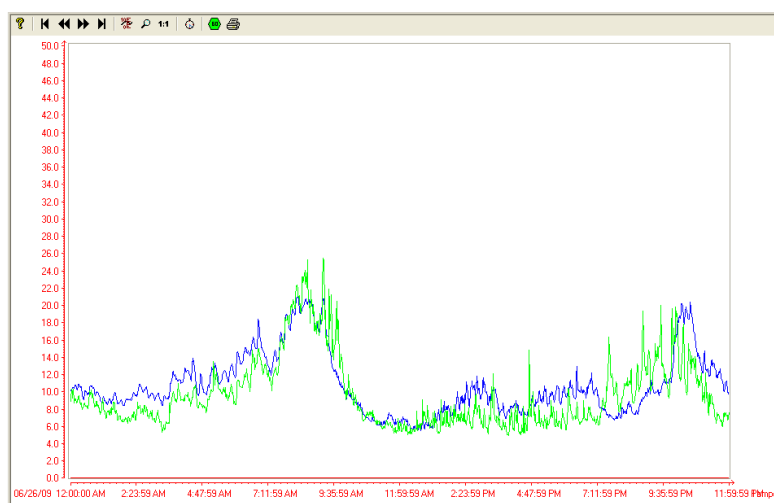


Figura 5.27: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 26 de Junho.

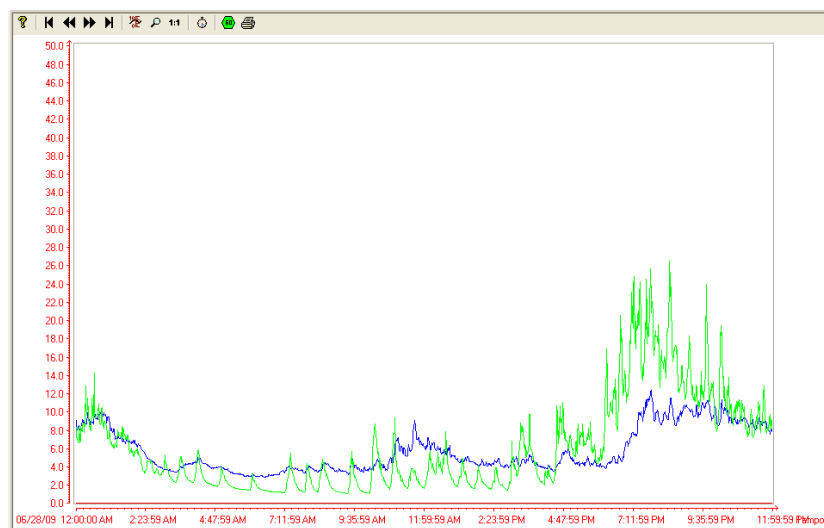


Figura 5.28: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 28 de Junho.

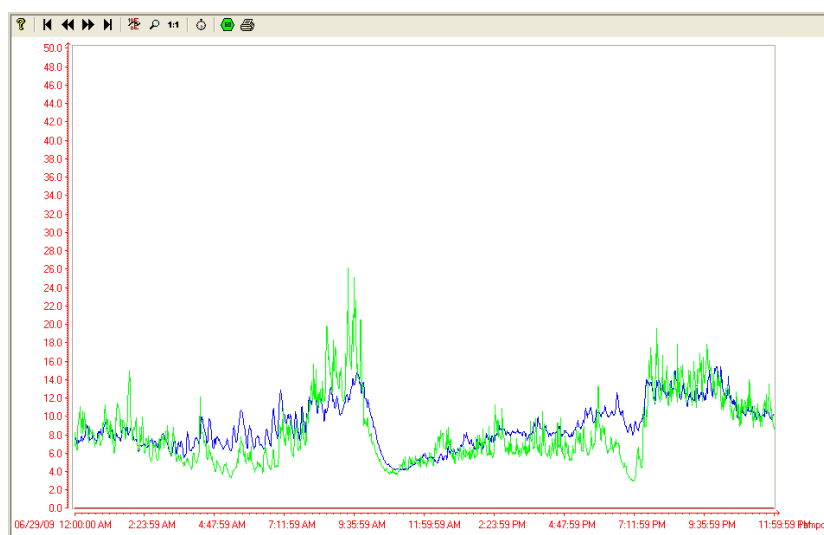


Figura 5.29: Concentração de H_2S em função do tempo, 24 horas do dia 29 de Junho.

Anexo 6 Figura da supervisão

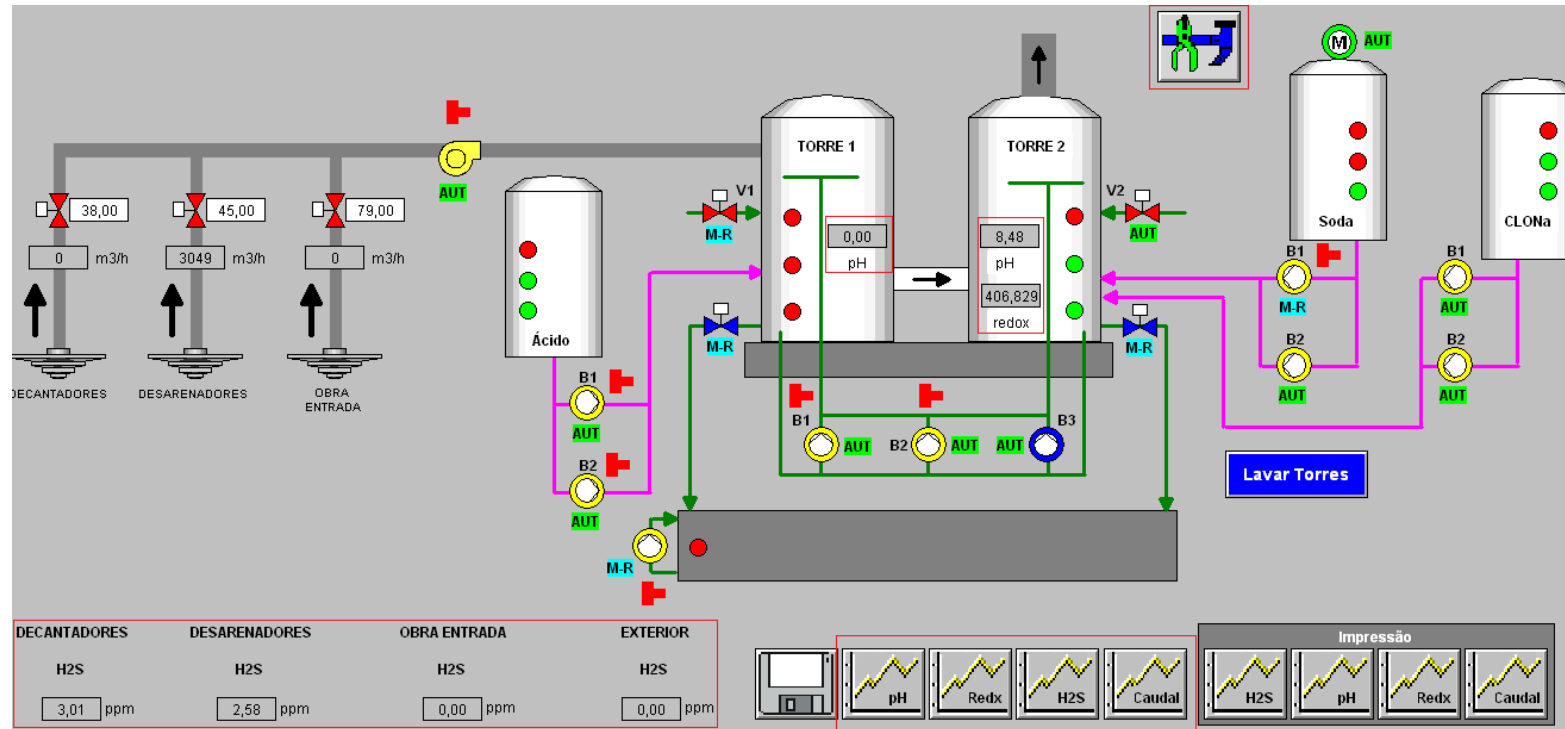


Figura 3.1.2: Sistema de supervisão do sistema de desodorização química.

Legenda:

- 1 - Local onde se pode conferir os valores da concentração de H_2S nos pontos de amostragem fornecidos pelos medidores em contínuo;
- 2 - Local onde estão disponíveis as representações gráficas da concentração de H_2S , do comportamento do pH e do potencial oxidação redução em função do tempo. Existe ainda a possibilidade de verificar o caudal de entrada nas torres, mas este mantém-se sempre no mesmo valor;
- 3 - Local de leitura e de alteração dos *set-points* de pH e rH;
- 4 - Local de leitura dos valores de pH e rH na hora.

Anexo 7 Ficha de especificações do carvão activado

A ficha encontra-se no final dos anexos.

Anexo 8 Fichas de segurança dos compostos ^{[2][3]}

As fichas encontram-se no final dos anexos.

CENTAUR[®] HSV

Enhanced catalytic Agglomerated Coal Based Granular Activated Carbon.

DESCRIPTION

CENTAUR[®] HSV is a high activity non-impregnated activated carbon designed specifically for its improved properties in odour removal from sewage treatment applications. This patented product is unique in that it provides a high capacity for H₂S removal without requiring chemical impregnates.

CENTAUR[®] HSV has enhanced catalytic properties, which promote a fast reaction between the odorous sulphur compounds and oxygen present in the air. H₂S and mercaptans are converted respectively into water washable sulphuric acid and sulphonic acid, while the other contaminants are readily adsorbed

FEATURES

Enhanced catalytic Agglomerated Coal Based Granular Activated Carbons have several properties, which explain their superior performance in a wide range of applications:

- By using catalytic activity rather than chemical impregnates to remove H₂S, the potential for heat excursions caused by the presence of impregnates is eliminated resulting in safer operation.
- Produced from a pulverised blend, results in a **consistent high quality product** and **excellent adsorption properties** in a wide range of applications.
- The extreme hardness of the carbon reduces carbon attrition problems and potential increase in pressure drop over time.
- Any ammonia present is easily eliminated by reaction with the sulphuric acid formed.
- H₂S removal capacity can be restored simply by water washing the carbon eliminating safety concerns typically encountered with alkali regeneration and chemical handling.
- Since **CENTAUR[®] HSV** is capable of multiple water wash regenerations, its lifetime can not only exceed that of impregnated carbons, but it is also capable of treating higher odour concentrations, typically handled by chemical wet scrubbers.

SELECTION

CENTAUR[®] HSV carbon is widely used for odour removal in municipal sewage treatment. Odours can develop at a number of points where sewage is agitated or where sludge accumulates. This includes pumping stations, head works, trickling filters, digesters and at sludge handling and storage areas. It has been proven in numerous installations that **CENTAUR[®] HSV** can reduce odour concentrations to below detectable levels when applied in a simple fixed bed adsorption system, even for widely varying H₂S concentrations.

PROPERTIES

SPECIFICATIONSS	CENTAUR [®] HSV
H ₂ S Breakthrough at 1 % vol., min., g/ml	0.09
Iodine number, min., g/ml	800
Butane Activity, min., %	15.6
Hardness number, min.	97
Moisture Content, as packed, max.	4
Mean Particle diameter, min., mm	3.7
Mesh Size, US Sieve Series	
> 4 mesh (4.75 mm), max., %	15
< 7 mesh (2.80 mm), max., %	8

(Please refer to the Sales Specification Sheets, which state the Chemviron Carbon test method used to define the above specifications. Copies are available upon request.)

TYPICAL PROPERTIES	CENTAUR [®] HSV
Bed Density ¹ , kg/m ³	500
Surface area, (N ₂ BET method ²), m ² /g	800
H ₂ S Breakthrough at 200 ppm ³ , g/ml	0.04

¹ Bed density for adsorber sizing

² Brunauer, Emmett and Teller, J.Am. Chem. Soc. 60. 309 (1938).

³ TM-81 is a new test method carried out at a lower concentration which better reflects the performance of activated carbon under actual operating conditions.

DESIGN INFORMATION

For odour control applications where **CENTAUR® HSV** is applied in fixed bed adsorbers, it is important to consider the control of the airflow when designing the system.

Chemviron Carbon therefore recommends treatment of the odours at source to minimise the airflow and therefore the capital cost. To contain the odours, a slight negative pressure must be maintained in the contaminated area.

Bed depths typically range from 0.3 m to 0.9 m at a linear velocity up to 0.5 m/s depending on working time and the regeneration frequency desired.

Effective removal of H₂S requires the gas stream to contain at least an equivalent amount of oxygen and relative humidity above 10 %. Condensation of water on the carbon will reduce its performance, and devices to prevent free condensation are recommended.

If **CENTAUR® HSV** is additionally used to control low concentrations of organic products, it is recommended that the relative humidity be controlled to below 80% to maximise carbon utilisation.

For advice on the use of **CENTAUR® HSV** in the design of a carbon system, regeneration and estimation of cycle length, please contact Chemviron Carbon.

Pressure drop in air at 20°C is shown on the graph below. This data was obtained with a dense packaging arrangement and should be considered as a maximum for design purposes.

IN-SITU REGENERATION

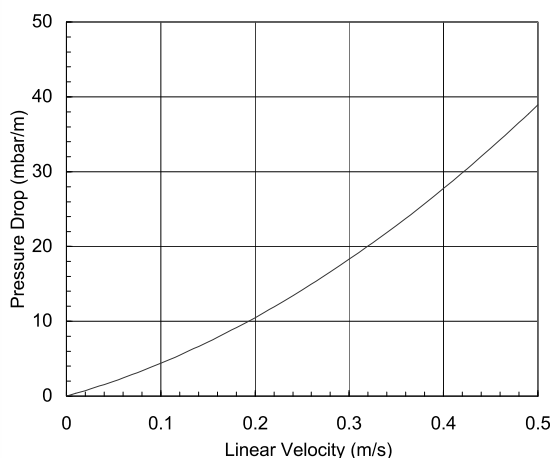
When odour breakthrough due to H₂S occurs, the exhausted carbon may be regenerated in situ. A simple water wash eliminates the acid present, dissolves the other soluble reaction products and assists the desorption of most of the adsorbed organic compounds.

Once finally exhausted, normally after multiple regenerations, **CENTAUR® HSV** can be recycled by thermal reactivation as it is not impregnated, saving the need for special waste disposal costs.

PACKAGING

- 102 kg fibre drums
- Big Bags

Typical Pressure Drop Curve
dense packing, dry air at 20°C and 1.013 bar



SAFETY MESSAGE

Wet activated carbon preferentially removes oxygen from air. In closed or partially closed containers and vessels, oxygen depletion may reach hazardous levels. If workers are to enter a vessel containing carbon, appropriate sampling and work procedures for potentially low-oxygen spaces should be followed.

QUALITY

Each of our worldwide operations has achieved **ISO9001** certification for their quality management system related to activated carbon. **Chemviron Carbon** guarantees the specifications against representative sampling.

CHEMVIRON CARBON

Chemviron Carbon, the European operation of Calgon Carbon Corporation, is a global manufacturer, supplier, and developer of granular activated carbon, innovative treatment systems; value added technologies, and services for optimising production processes and safely purifying the environment.

With our experience developed since the early years of the twentieth century, facilities around the world and a world-class team of over 1,200 employees, Calgon Carbon Corporation can provide the solutions to your most difficult purification challenges.

N.B. Chemviron Carbon reserves the right to change specifications without notice. All rights reserved for reproduction in part or in full without prior permission from Chemviron Carbon.

Visit our website at www.chemvironcarbon.com

A-2100 - E - 22.12.2005

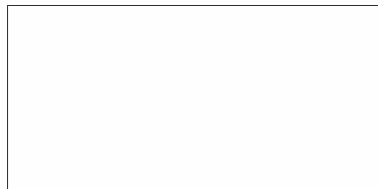


Corporate Headquarters
400 Calgon Carbon Drive
Pittsburgh, PA 15205, USA
Tel.: +1 (0) 412 787-6700
Fax: +1 (0) 412 787-6713

**Chemviron
Carbon**

European Operations of
Calgon Carbon Corporation
Zoning Industriel C de Feluy
B - 7181 Feluy, Belgium
Tél.: +32 (0) 64 51 18 11
Fax: +32 (0) 64 54 15 91

Your local office



This fact sheet answers the most frequently asked health questions (FAQs) about hydrogen sulfide. For more information, call the ATSDR Information Center at 1-888-422-8737. This fact sheet is one in a series of summaries about hazardous substances and their health effects. It is important you understand this information because this substance may harm you. The effects of exposure to any hazardous substance depend on the dose, the duration, how you are exposed, personal traits and habits, and whether other chemicals are present.

HIGHLIGHTS: Hydrogen sulfide occurs naturally and is also produced by human activities. Just a few breaths of air containing high levels of hydrogen sulfide gas can cause death. Lower, longer-term exposure can cause eye irritation, headache, and fatigue. Hydrogen sulfide has been found in at least 35 of the 1,689 National Priorities List sites identified by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA).

What is hydrogen sulfide?

Hydrogen sulfide (H₂S) occurs naturally in crude petroleum, natural gas, volcanic gases, and hot springs. It can also result from bacterial breakdown of organic matter. It is also produced by human and animal wastes. Bacteria found in your mouth and gastrointestinal tract produce hydrogen sulfide from bacteria decomposing materials that contain vegetable or animal proteins. Hydrogen sulfide can also result from industrial activities, such as food processing, coke ovens, kraft paper mills, tanneries, and petroleum refineries.

Hydrogen sulfide is a flammable, colorless gas with a characteristic odor of rotten eggs. It is commonly known as hydrosulfuric acid, sewer gas, and stink damp. People can smell it at low levels.

What happens to hydrogen sulfide when it enters the environment?

- ☐ Hydrogen sulfide is released primarily as a gas and spreads in the air.
- ☐ Hydrogen sulfide remains in the atmosphere for about 18 hours.
- ☐ When released as a gas, it will change into sulfur dioxide and sulfuric acid.
- ☐ In some instances, it may be released as a liquid waste from an industrial facility.

How might I be exposed to hydrogen sulfide?

- ☐ You may be exposed to hydrogen sulfide from breathing contaminated air or drinking contaminated water.
- ☐ Individuals living near a wastewater treatment plant, a gas and oil drilling operation, a farm with manure storage or livestock confinement facilities, or a landfill may be exposed to higher levels of hydrogen sulfide.
- ☐ You can be exposed at work if you work in the rayon textiles, petroleum and natural gas drilling and refining, or wastewater treatment industries. Workers on farms with manure storage pits or landfills can be exposed to higher levels of hydrogen sulfide.
- ☐ A small amount of hydrogen sulfide is produced by bacteria in your mouth and gastrointestinal tract.

How can hydrogen sulfide affect my health?

Exposure to low concentrations of hydrogen sulfide may cause irritation to the eyes, nose, or throat. It may also cause difficulty in breathing for some asthmatics. Brief exposures to high concentrations of hydrogen sulfide (greater than 500 ppm) can cause a loss of consciousness and possibly death. In most cases, the person appears to regain consciousness without any other effects. However, in many individuals, there may be permanent or long-term effects such as headaches, poor attention span, poor memory, and poor motor function. No health effects have been found in humans exposed to typical environmental concentrations of hydrogen sulfide (0.00011–0.00033 ppm).

ToxFAQs™ Internet address is <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>

Scientists have no reports of people poisoned by ingesting hydrogen sulfide. Pigs that ate feed containing hydrogen sulfide experienced diarrhea for a few days and lost weight after about 105 days.

Scientists have little information about what happens when you are exposed to hydrogen sulfide by getting it on your skin, although they know that care must be taken with the compressed liquefied product to avoid frost bite.

How likely is hydrogen sulfide to cause cancer?

Hydrogen sulfide has not been shown to cause cancer in humans, and its possible ability to cause cancer in animals has not been studied thoroughly. The Department of Health and Human Services (DHHS), the International Agency for Research on Cancer (IARC), and the EPA have not classified hydrogen sulfide for carcinogenicity.

How can hydrogen sulfide affect children?

Children are likely to be exposed to hydrogen sulfide in the same manner as adults, except for adults at work. However, because hydrogen sulfide is heavier than air and because children are shorter than adults, children sometimes are exposed to more hydrogen sulfide than adults. Health problems in children who have been exposed to hydrogen sulfide have not been studied much. Exposed children probably will experience effects similar to those experienced by exposed adults. Whether children are more sensitive to hydrogen sulfide than adults or whether hydrogen sulfide causes birth defects in people is not known.

How can families reduce the risk of exposure to hydrogen sulfide?

Families can be exposed if they live near natural or industrial sources of hydrogen sulfide, such as hot springs, manure holding

tanks, or pulp and paper mills. Families may want to restrict visits to these places.

Is there a medical test to show whether I've been exposed to hydrogen sulfide?

Hydrogen sulfide can be measured in exhaled air, but samples must be taken within 2 hours after exposure to be useful. A more reliable test to determine if you have been exposed to hydrogen sulfide is the measurement of thiosulfate levels in urine. This test must be done within 12 hours of exposure. Both tests require special equipment, which is not routinely available in a doctor's office. Samples can be sent to a special laboratory for the tests. These tests can tell whether you have been exposed to hydrogen sulfide, but they can not determine exactly how much hydrogen sulfide you have been exposed to or whether harmful effects will occur.

Has the federal government made recommendations to protect human health?

The Occupational Safety and Health Administration (OSHA) has set an acceptable ceiling limit for hydrogen sulfide of 20 parts hydrogen sulfide per 1 million parts of air (20 ppm) in the workplace.

The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) recommends a 10-minute ceiling limit of 10 ppm in the workplace.

Reference

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2006. Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide (Update). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Where can I get more information? For more information, contact the Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Environmental Medicine, 1600 Clifton Road NE, Mailstop F-32, Atlanta, GA 30333. Phone: 1-888-422-8737, FAX: 770-488-4178. ToxFAQs Internet address via WWW is <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>. ATSDR can tell you where to find occupational and environmental health clinics. Their specialists can recognize, evaluate, and treat illnesses resulting from exposure to hazardous substances. You can also contact your community or state health or environmental quality department if you have any more questions or concerns.



This fact sheet answers the most frequently asked health questions (FAQs) about ammonia. For more information, call the ATSDR Information Center at 1-888-422-8737. This fact sheet is one in a series of summaries about hazardous substances and their health effects. It is important you understand this information because this substance may harm you. The effects of exposure to any hazardous substance depend on the dose, the duration, how you are exposed, personal traits and habits, and whether other chemicals are present.

HIGHLIGHTS: Ammonia is found throughout the environment in the air, soil, and water, and in plants and animals including humans. Exposure to high levels of ammonia can cause irritation and serious burns on the skin and in the mouth, throat, lungs, and eyes. At very high levels, ammonia can even cause death. Ammonia has been found in at least 137 of the 1,647 current or former National Priority Sites list identified by the Environmental Protection Agency (EPA).

What is ammonia?

Ammonia occurs naturally and is produced by human activity. It is an important source of nitrogen which is needed by plants and animals. Bacteria found in the intestines can produce ammonia.

Ammonia is a colorless gas with a very distinct odor. This odor is familiar to many people because ammonia is used in smelling salts, many household and industrial cleaners, and window-cleaning products.

Ammonia gas can be dissolved in water. This kind of ammonia is called liquid ammonia or aqueous ammonia. Once exposed to open air, liquid ammonia quickly turns into a gas.

Ammonia is applied directly into soil on farm fields, and is used to make fertilizers for farm crops, lawns, and plants. Many household and industrial cleaners contain ammonia.

What happens to ammonia when it enters the environment?

- ☐ Ammonia is found throughout the environment in air, water, soil, animals, and plants.
- ☐ Ammonia does not last very long in the environment. It is rapidly taken up by plants, bacteria, and animals.
- ☐ Ammonia does not build up in the food chain, but serves as a nutrient for plants and bacteria.

How might I be exposed to ammonia?

- ☐ Everyone is exposed to low levels of naturally-occurring ammonia in air, food, water, and soil.
- ☐ You may be exposed to higher levels during use of cleaning products containing ammonia.
- ☐ You may be exposed to higher levels if you apply ammonia fertilizers or live near farms where these fertilizers have been applied.
- ☐ You may be exposed to high levels if you go into enclosed buildings that contain lots of animals (such as on farms).

How can ammonia affect my health?

No health effects have been found in humans exposed to typical environmental concentrations of ammonia. Exposure to high levels of ammonia in air may be irritating to your skin, eyes, throat, and lungs and cause coughing and burns. Lung damage and death may occur after exposure to very high concentrations of ammonia. Some people with asthma may be more sensitive to breathing ammonia than others.

Swallowing concentrated solutions of ammonia can cause burns in your mouth, throat, and stomach. Splashing ammonia into your eyes can cause burns and even blindness.

ToxFAQs™ Internet address is <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>

How likely is ammonia to cause cancer?

We do not know whether ammonia can cause cancer in humans or in laboratory animals. The Department of Health and Human Services (DHHS), the EPA, and the International Agency for Research on Cancer (IARC), have not classified ammonia for carcinogenicity.

How can ammonia affect children?

Children are less likely than adults to be exposed to concentrated levels of ammonia because most exposures occur at work. The effects on children are likely to be the same as for adults. We do not know if exposure to ammonia causes birth defects, or if it can pass to the fetus across the placenta or to infants via breast milk.

How can families reduce the risk of exposure to ammonia?

- ☐ Keep products that contain ammonia out of the reach of children.
- ☐ Make sure there is adequate ventilation when you use cleaners that contain ammonia, and wear proper clothing and eye protection.
- ☐ Never store cleaning solutions in containers that children might find attractive, like soda bottles.
- ☐ Avoid farm fields after they have been treated with ammonia or ammonia-containing fertilizers.
- ☐ Minimize exposure to ammonia in the workplace by wearing proper safety clothes and equipment, and by following safety rules.

Is there a medical test to show whether I've been exposed to ammonia?

There are tests to measure ammonia in blood and urine. These tests can not definitely determine whether you have been exposed because ammonia is normally found in our bodies.

Has the federal government made recommendations to protect human health?

The Food and Drug Administration (FDA) has determined that the levels of ammonia and ammonium salts typically found in foods do not pose a risk to human health.

The Occupational Safety and Health Administration (OSHA) has set an acceptable eight-hour exposure limit at 25 parts of ammonia per one million parts of air (ppm) and a short-term (15 minutes) exposure level at 35 ppm.

Reference

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2004. Toxicological Profile for Ammonia. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Where can I get more information? For more information, contact the Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology, 1600 Clifton Road NE, Mailstop F-32, Atlanta, GA 30333. Phone: 1-888-422-8737, FAX: 770-488-4178. ToxFAQs Internet address via WWW is <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>. ATSDR can tell you where to find occupational and environmental health clinics. Their specialists can recognize, evaluate, and treat illnesses resulting from exposure to hazardous substances. You can also contact your community or state health or environmental quality department if you have any more questions or concerns.

