

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOANA ANTUNEZ RIZZOLO

**BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA COM
DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETANOL - UMA
ABORDAGEM DA REALIDADE BRASILEIRA FRENTE À
GRANDE DEMANDA DE CARROS FLEXFUEL**

CURITIBA
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JOANA ANTUNEZ RIZZOLO

**BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DE GASOLINA COM
DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETANOL - UMA
ABORDAGEM DA REALIDADE BRASILEIRA FRENTE À
GRANDE DEMANDA DE CARROS FLEXFUEL**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Processos Biotecnológicos, Setor de Tecnologia da
Universidade Federal do Paraná, como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em
Processos Biotecnológicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adenise Lorenci Woiciechowski
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Ricardo Soccol

CURITIBA
2010

Dedicatória

Dedico à minhas tias Dalva, Cacilda, Noemy e minha avó Jacy.

TERMO DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Ricardo Soccol pela oportunidade, orientação e exemplo.

À Prof. Dr. Adenise L. Woiciechowski pela orientação, incentivo e credibilidade durante meus estudos.

Aos professores do programa: Prof. Dr^a. Adriane, Prof. Dr^a. Luciana P. S. Vandenberghe, ao Prof. Dr. Júlio C. Carvalho, Prof. Dr^a Michele Spier e ao Prof. MS. Letti por toda a ajuda e apoio.

Aos professores da banca examinadora, pelo tempo dedicado e pelas correções e sugestões: Dr. Hugo Soares, Dr^a Marlene Soares e Dr. Júlio C. Carvalho.

Aos pesquisadores, cujos trabalhos serviram-me de consulta.

Em especial a Daniel Vitorino pelas incansáveis e imprescindíveis ajudas e pela sua grande amizade.

À minha querida amiga e colega de trabalho Vanessa Santos, pelas importantíssimas participações.

Aos profissionais que de alguma forma ajudaram em alguma etapa da pesquisa: Mitiyo Miyaoka, Liliam (Lacaut), Prof. Carlos Yamomoto (Lacaut), Prof. Sônia, Prof. Paulo Fontoura e Prof. Juarez.

Às empresas: Tibagi Sistemas Ambientais Ltda., ECIJA-Rubber solutions, REPAR e Carbomafra pelas amostras de composto, borracha de pneu, gasolina A, álcool anidro e carvão ativado, respectivamente.

Ao programa CAPES/REUNE pelo apoio financeiro.

Aos amigos e colegas de laboratório por toda ajuda e companheirismo.

Ao meu pai e à minha irmã Tô pela credibilidade e incentivo.

À minha queridíssima família Rodrigues Valério.

À minha mãe, por tudo!

Ao Tiago, meu grande amor!

RESUMO

Toneladas de vapores provenientes da indústria petrolífera são emitidas anualmente para a atmosfera. Essas perdas de vapores têm como consequências prejuízos econômicos e danos ao meio ambiente assim como à saúde humana, uma vez que certas substâncias podem causar câncer. Porém existem alternativas para tratar esses vapores, como a biofiltração. A biofiltração é uma tecnologia simples e de baixo custo comparada a outras tecnologias de controle desses compostos orgânicos voláteis. O ar contaminado a ser tratado é forçado a passar por um filtro, cujo suporte está impregnado de microrganismos - formando um biofilme. Os contaminantes são, então, mineralizados através do metabolismo microbiano. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a aplicação da biofiltração no controle das emissões dos voláteis da gasolina C em crescentes concentrações; avaliar a aplicação da biofiltração dos vapores da mistura da gasolina com o etanol, em diferentes concentrações. Todos os experimentos foram desenvolvidos em um mesmo sistema de biofiltração em escala de bancada, com colunas de vidro de 0,680mL cada. O material suporte estudado foi a mistura de composto mais pneu (2:1). A eficiência de remoção (ER) foi acompanhada com o uso de cromatografia gasosa (CG-FID). Em todos os casos estudados a biofiltração se mostrou adequada para o tratamento dos contaminantes.

Palavras-chave: Biofiltração. Compostos orgânicos voláteis. Gasolina. Etanol. Poluição atmosférica.

ABSTRACT

Tons of vapors from the oil industry are issued annually to the atmosphere. The loss of vapors have consequences such as economic losses, damages to the environment and human health as well, because certain substances may even cause cancer. But there are alternatives for dealing with these vapors, such as biofiltration. The biofiltration is a simple technology and low cost compared to other technologies for controlling these volatile organic compounds. The contaminated air to be treated is forced through a filter, whose support is impregnated microorganisms - forming a biofilm. The contaminants are then mineralized by the microbial metabolism. The objectives of this study were: evaluate the application of biofiltration in controlling emissions of volatile gasoline C in increasing concentrations and assess the application of biofiltration of vapors of the mixture of gasoline with ethanol in different concentrations. All experiments were conducted in a single system of biofiltration in a bench scale with glass columns of 0.680 mL each. The support material studied was the mixture of compost plus tire (2:1). The removal efficiency (RE) was monitored using gas chromatographic (GC-FID). In all cases studied the biofiltration proved suitable for the treatment of contaminants.

Key words: Biofiltration. Volatile organic compounds. Gasoline. Ethanol. Atmospheric pollution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - FONTES DE EMISSÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DURANTE AS ETAPAS DE REFINO, TRANSFORMAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DO PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS, AS SETAS VERMELHAS REPRESENTAM OS PONTOS DE EMISSÃO.....	27
FIGURA 2 - FAIXA DE CONCENTRAÇÕES PARA OS VÁRIOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE COV	37
FIGURA 3 - ESQUEMA DE UM SUPORTE COM MICRO-ORGANISMOS IMOBILIZADOS, ADAPTADO DE JANTSCHAK ET AL, 2004.	42
FIGURA 4 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO ABERTO.....	43
FIGURA 5 - EXEMPLO DE UM BIOFILTRO ABERTO	43
FIGURA 6 - EXEMPLO DE BIOFILTRO ABERTO.....	44
FIGURA 7 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO FECHADO, FLUXO DESCENDENTE	44
FIGURA 8 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO COBERTO A UM ÚNICO ESTÁGIO.	45
FIGURA 9 - EXEMPLO DE BIOFILTRO FECHADO	45
FIGURA 10 – EXEMPLO DE BIOFILTRO FECHADO	46
FIGURA 11 - PROCESSOS ENVOLVIDOS NA FORMAÇÃO DE BIOFILMES.	49
FIGURA 12 - UMA DAS COLUNAS DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO.....	59
FIGURA 13 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO: 1-COMPRESSOR; 2-ROTÂMETROS; 3-BANHO-MARIA 30°; 4-FRASCO COM ÁGUA; 5-FRASCO COM COMBUSTÍVEL; 6-DISTRIBUIDOR; 7-BANHO-MARIA 30°; 8-COLUNAS; 9-COLUNA DE CARVÃO; 10-CONTROLE DE PRESSÃO; 12-BOMBA SERINGA.....	59
FIGURA 14 - FOTO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO: 1-COMPRESSOR, 2-ROTÂMETROS, 3-BOMBA SERINGA, 4-BANHO-MARIA 30°C, 5-DISTRIBUIDOR, 6-COLUNAS DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO, 7-COLUNA DE CARVÃO, 8-CONTROLE DE PRESSÃO DOS SISTEMAS	60
FIGURA 15 - MICROCONTROLADOR BASIC STEP	61

FIGURA 16 – FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO: 1-ROTÂMETROS; 2-MISTURADOR; 3-BANHO-MARIA 30°; 4-SISTEMA BOMBA SERINGA	62
FIGURA 17 - FRASCO AMOSTRADOR DE GASES, UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO	66
FIGURA 18 – ACOMPANHAMENTO DO PH NOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2.....	70
FIGURA 19 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRO 1.....	72
FIGURA 20 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRO 2.....	73
FIGURA 21 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1, MEDIDA NA SAÍDA DA QUARTA COLUNA.....	74
FIGURA 22 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2, MEDIDA NA SAÍDA DA TERCEIRA COLUNA.....	74
FIGURA 23 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE BIOFILTRAÇÃO NO DIA 30 DE OPERAÇÃO, NO BIOFILTRO 1, COM UMA CARGA APLICADA DE 1,3G/M ³	78
FIGURA 24 – CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE BIOFILTRAÇÃO NO DIA 80 DE OPERAÇÃO, NO BIOFILTRO 1, COM UMA CARGA APLICADA DE 3G/M ³	78
FIGURA 25 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE BIOFILTRAÇÃO NO DIA 112 DE OPERAÇÃO, NO BIOFILTRO 1, COM UMA CARGA APLICADA DE 4,5G/M ³	79
FIGURA 26 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE BIOFILTRAÇÃO NO DIA 163 DE OPERAÇÃO, NO BIOFILTRO 1, COM UMA CARGA APLICADA DE 8G/M ³	79
FIGURA 27 - TESTE DE ÍNDICE DE EMULSIFICAÇÃO. (A) TUBOS DA SÉRIE A. (B) DETALHE: CAMADA SUPERIOR FOI EMULSIFICADA.	82
FIGURA 28 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1, PARA MISTURA DE 60% GASOLINA/40% ETANOL, NAS CONCENTRAÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE ENTRADA MÉDIAS DE 5,0G/M ³ E 10,53G/M ³	88

FIGURA 29 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2, PARA COMBINAÇÃO DE 60% GASOLINA/40% ETANOL	88
FIGURA 30 - EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2 PARA COMBINAÇÃO DE 60% GASOLINA/40% ETANOL.....	89
FIGURA 31 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1, PARA COMBINAÇÃO DE 40% GASOLINA/60% ETANOL	91
FIGURA 32 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2 PARA COMBINAÇÃO DE 40% GASOLINA/60% ETANOL	91
FIGURA 33 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2 PARA COMBINAÇÃO DE 60% GASOLINA/40% ETANOL.....	92
FIGURA 34 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1 PARA COMBINAÇÃO DE 20% GASOLINA/80% ETANOL	94
FIGURA 35 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2 PARA COMBINAÇÃO DE 20% GASOLINA/80% ETANOL	94
FIGURA 36 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2 PARA COMBINAÇÃO DE 20% GASOLINA/80% ETANOL.....	95
FIGURA 37 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE ETANOL NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1.....	97
FIGURA 38 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE ETANOL NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2.....	97
FIGURA 39 - EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2 PARA 100% ETANOL.....	98
FIGURA 40 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1, NAS PROPORÇÕES DE 40% GASOLINA/60% ETANOL E 60% GASOLINA/40% ETANOL	105

FIGURA 41 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DURANTE OS CHOQUES DE ALIMENTAÇÃO NAS PROPORÇÕES DE 40% GASOLINA/60% ETANOL E 60% GASOLINA/40% ETANOL	106
FIGURA 42 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C PARA CONCENTRAÇÕES DE 0,75 A 9 G.M ⁻³	121
FIGURA 44 - GRÁFICO CURVA DE CALIBRAÇÃO DA COMBINAÇÃO 60% GASOLINA 40% ETANOL, PARA CONCENTRAÇÕES DE 0,5 A 10 G.M ⁻³ ..	121
FIGURA 45 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA COMBINAÇÃO 40% GASOLINA 60% ETANOL, PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 1,5 A 31,5 G.M ⁻³	122
FIGURA 46 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA COMBINAÇÃO 20% GASOLINA 80% ETANOL, PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 1,5 A 28,5 G.M ⁻³	123
FIGURA 47 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ETANOL, PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0,75 E 61,5 G.M ⁻³	124

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRODUÇÃO DE AUTOVEÍCULOS FLEX FUEL E A GASOLINA, DE JANEIRO A AGOSTO DE 2009.	28
TABELA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS CICLOS DA GASOLINA E DO ÁLCOOL EM RELAÇÃO À EMISSÃO DE CO ₂ PARA A ATMOSFERA.....	29
TABELA 3 - LIMITES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL PARA GASOLINA E ALGUNS DE SEUS COMPONENTES.....	34
TABELA 4 - PROCESSO DE TRATAMENTO DE GASES, CUSTOS DE INVESTIMENTOS E FUNCIONAMENTO.....	38
TABELA 5 - UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA NO FINAL DO ESTUDO DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DA GASOLINA C.....	71
TABELA 6 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO APROXIMADA PARA OS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2.....	75
TABELA 7: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DAS COLUNAS DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1.....	76
TABELA 8: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DAS COLUNAS DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2.....	77
TABELA 9: CARGA ORGÂNICA DOS SISTEMAS 1 E 2.....	80
TABELA 10: CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO DOS SISTEMAS (EC).....	80
TABELA 11: ÍNDICE DE EMULSIFICAÇÃO (SISTEMA 1 – AZUL; SISTEMA 2 – VERDE).....	82
TABELA 12 - UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA NO FINAL DO ESTUDO DE 40% GASOLINA/60% ETANOL, NAS OITO COLUNAS DO SISTEMA.....	85
TABELA 13 - UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA NO FINAL DO ESTUDO DE 20% GASOLINA/80% ETANOL, NAS OITO COLUNAS DO SISTEMA.....	85
TABELA 14 - UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA NO FINAL DO ESTUDO DE 100% DE ETANOL, NAS OITO COLUNAS DO SISTEMA.....	86
TABELA 15 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1.....	90
TABELA 16 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2.....	90
TABELA 17 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1.....	93

TABELA 18 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2.....	93
TABELA 19 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1	96
TABELA 20 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2.....	96
TABELA 21 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA 1, PARA 100% DE ETANOL	99
TABELA 22 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA 2, PARA 100% DE ETANOL	99
TABELA 23 - ÍNDICE DE EMULSIFICAÇÃO (SISTEMA 1 - AZUL; SISTEMA 2 - VERDE).....	100
TABELA 24 - PERDA DE CARGA, EM MILÍMETROS DE ÁGUA, NOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2, DURANTE OS 323 DIAS DE EXPERIMENTO	101
TABELA 25 - PARÂMETROS DA PERFORMANCE DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1	102
TABELA 26 - PARÂMETROS DA PERFORMANCE DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2.....	102
TABELA 27 - DADOS DE CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C	120
TABELA 28: DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA MISTURA 60% GASOLINA/40% ETANOL	121
TABELA 29 - DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA 40% GASOLINA A/60%ETANOL	122
TABELA 30 - DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA 20% GASOLINA A/80% ETANOL	123
TABELA 31 - DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA 100% DE ETANOL	123

LISTA DE SIGLAS

ACGIH – “*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*”

ANP – Agência Nacional do Petróleo

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos

REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas

SEMA - Secretaria Estadual do Meio Ambiente

UFPR – Universidade Federal do Paraná

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LISTA DE ABREVIATURAS

a_w – atividade de água

BTEX - Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xileno (*orto- meta- e para-*)

C_{in} - Concentração de hidrocarbonetos na entrada do sistema

C_{out} - Concentração de hidrocarbonetos na saída do sistema

CG – cromatografia a gás

CIV – compostos inorgânicos voláteis

COV – compostos orgânicos voláteis

EBRT - *Empty Bed Retention Time* - Tempo de residência do contaminante no filtro

EC – capacidade de eliminação

ER – eficiência de remoção

EPS - substâncias poliméricas extracelulares

FES – fermentação no estado sólido

FID - *Flame ionization detector* - Detector de ionização de chama

H₂O – água

H₁ - altura da camada emulsificada.

H₂ - altura total do líquido.

IE – índice de emulsificação

NO_x – soma dos Óxidos de Nitrogênio NO + NO₂, expresso como NO₂

OL - *Organic load* - Carga orgânica de contaminante

pH – potencial hidrogeniônico

Q – vazão do gás

SVE - *Soil vapour extraction* - extração de vapores do solo

TPH - *Total petroleum hydrocarbons* - Hidrocarbonetos totais de petróleo

V - volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVO GERAL	23
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	24
2.2 FONTES DE CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR COMBUSTÍVEIS .	24
2.3 GASOLINA + ETANOL.....	28
2.4 CONSEQUÊNCIAS AMBIENTAIS DA ADIÇÃO DE ETANOL À GASOLINA COMERCIALIZADA NO BRASIL	29
2.4.1 Aumento do deslocamento da pluma de contaminação	30
2.4.2 Aumento da Volatilidade.....	30
2.4.3 Mudança na biodegradação da gasolina em virtude da adição de etanol	31
2.5 LIMITES DE EXPOSIÇÃO AOS COV	32
2.5.1 Legislação internacional	33
2.5.2 Legislação nacional	34
2.6 TECNICAS E PROCESSOS PARA CONTROLE DE EMISSÃO DE VOLÁTEIS	35
2.6.1 Adsorção	35
2.6.2 Absorção	35
2.6.3 Separação por Membrana.....	36
2.6.4 Condensação	36
2.6.5 Comparação entre as concentrações para vários processos usados no tratamento de COV	37
2.7 DIFERENTES ESTRATÉGIAS PARA TRATAMENTO DOS COV	38
2.7.1 <i>Bioscrubbers</i>	39
2.7.2 Biopercolador	39
2.7.3 Biofiltração.....	39

2.7.3.1 Histórico e aplicações da biofiltração	40
2.7.3.2 Princípios da biofiltração	40
2.7.3.3 Diferentes tipos de biofiltros	42
2.7.3.4 Parâmetros operacionais que influenciam na eficiência da biofiltração	46
2.7.3.5 Material suporte.....	46
2.7.3.6 Micro-organismos	48
2.7.3.7 Aclimação.....	49
2.7.3.8 Produção de biossurfactantes	50
2.7.3.9 Temperatura.....	50
2.7.3.10 pH.....	50
2.7.3.11 Umidade	51
2.7.3.12 Nutrientes	51
2.7.3.13 Características do contaminante	52
2.7.3.14 Alimentação contínua ou intermitente.....	52
2.7.3.15 Tempo de residência do gás	52
2.7.3.16 Vantagens e desvantagens da biofiltração.....	53
2.8 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	53
2.9 GASOLINA	54
2.10 ETANOL.....	56
3. MATERIAL E MÉTODOS	58
3.1 SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO	58
3.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DO CONTAMINANTE	61
3.3 VAZÃO E PERDA DE CARGA.....	62
3.4 MATERIAIS SUPORTES PARA OS BIOFILTROS	63
3.4.1 Composto	63
3.4.2 Raspas de Pneu.....	63
3.5 OBTENÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS	64
3.6 CONTROLES	64
3.6.1 pH.....	64
3.6.2 Umidificação e adição de nutrientes.....	64
3.6.3 Medição da umidade nas colunas	65
3.6.4 Atividade de água.....	65
3.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E CURVA E CALIBRAÇÃO.....	65
3.7.1 Análise cromatográfica.....	65

3.7.2 Curva de Calibração.....	66
3.8 CÁLCULOS DE AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DOS BIOFILTROS ...	67
3.8.1 Tempo de Retenção Total.....	67
3.8.2 Carga Orgânica (OL).....	67
3.8.3 Eficiência de Remoção (ER).....	67
3.8.4 Capacidade de Eliminação (EC).....	68
3.9 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTES – DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE EMULSIFICAÇÃO (IE).....	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1 EXPERIMENTO I: APLICAÇÃO DA BIOFILTRAÇÃO PARA TRATAR COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DA GASOLINA C EM CRESCENTES CONCENTRAÇÕES.....	69
4.1.1 Perda de carga.....	69
4.1.2 pH.....	70
4.1.3 Umidade e atividade de água.....	70
4.1.4 Curva de Calibração do TPH (<i>Total petroleum hydrocarbon</i>).....	71
4.1.4 Carga Orgânica (OL), Eficiência de Remoção (ER) e Capacidade de Eliminação (EC).....	72
4.1.5 Análise da produção de biossurfactantes e determinação do índice de emulsificação.....	81
4.1.6 Observação da presença de nematelmintos e oligoquetas.....	83
4.1.7 Conclusões.....	84
4.2 EXPERIMENTO II: APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DA BIOFILTRAÇÃO PARA TRATAR COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DA GASOLINA “A” MISTURADA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETANOL.....	85
4.2.1 Umidade e atividade de água.....	85
4.2.2 Curvas de calibração.....	87
4.2.3 Combinação 60% gasolina/40% etanol.....	87
4.2.3.1 Avaliação da performance dos sistemas de biofiltração na proporção de 60% gasolina/40% etanol.....	87
4.2.4 Combinação 40% gasolina/60% etanol.....	91
4.2.4.1 Avaliação da performance dos sistemas de biofiltração na proporção de 40% gasolina/60% etanol.....	91
4.2.5 Combinação 20% gasolina/80% etanol.....	94

4.2.5.1 Avaliação da performance dos sistemas de biofiltração na proporção de 20% gasolina/80% etanol.....	94
4.2.6 100% de etanol	96
4.2.6.1 Avaliação da performance dos sistemas de biofiltração para 100% de etanol	96
4.2.6 Produção de biossurfactante.....	99
4.2.7 Perda de carga.....	100
4.2.8 pH.....	101
4.2.9 Parâmetros da performance dos sistemas de biofiltração.....	101
4.2.10 Choque de alimentação com diferentes concentrações de etanol	104
4 CONCLUSÃO	108
5 REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

A atenção e a discussão voltadas para o problema da poluição atmosférica crescem e tomam um papel importante nas questões ambientais globais. Já está claro para todos que o planeta encontra-se em situação de risco devido ao acúmulo de gases do efeito estufa na atmosfera e que é preciso reverter ou, ao menos, frear o disparate da destruição do planeta.

O setor petroquímico se mostra um dos mais interessados nessas questões, pois toneladas de vapores de seus produtos são emitidas, causando grandes perdas econômicas e prejuízos ambientais.

Essas emissões ocorrem desde a etapa de extração do petróleo, passando pelas etapas de carga/descarga, transporte, refino e transformação na indústria petroquímica, até chegar à etapa de comercialização, ou seja, distribuição e consumo final. Ao longo deste percurso, as maiores fontes potenciais de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) ocorrem durante as operações de carregamento e descarregamento de derivados líquidos de petróleo em caminhões-tanque e vagões-tanque, nas ilhas de carregamento, e de embarcações nos terminais marítimos. Daí então a necessidade de se controlar estas emissões, uma vez que essas operações são realizadas, na maioria das vezes, abertas para a atmosfera (ASSUNÇÃO, 2003).

O vapor de gasolina consiste numa mistura de aproximadamente 90 hidrocarbonetos voláteis, incluindo compostos de cadeias alifáticas, cicloalcanos e aromáticos, notadamente o grupo BTEX (benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos - *orto*-, *meta*- e *para*-). Individualmente todos os compostos são biodegradáveis; contudo, em mistura alguns podem ser persistentes. Os BTEX são reconhecidamente tóxicos e carcinogênicos, tendo as vias respiratórias como principal rota de contaminação humana. A recuperação e o tratamento de vapores da gasolina diminuem os riscos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores, consumidores e vizinhança de sistemas que produzem, armazenam e comercializam este combustível (SOARES, 2006).

No Brasil os estudos referentes a emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) são escassos, até mesmo porque ainda não existe uma legislação voltada para o controle de emissões nos processos de distribuição de combustíveis.

A gasolina comercializada no Brasil, diferentemente do resto do mundo, possui em sua composição 25% de etanol, e é chamada de gasolina C. Além do fato de ser o único país a utilizar esses combustíveis nessas proporções, o Brasil possui uma enorme produção de carros flex (carros com motores bicompostíveis), o que gera a possibilidade de haver ar contaminado com gasolina e etanol em proporções diferentes.

Tem-se conhecimento, através de trabalhos realizados no Laboratório de Processos Biotecnológicos-UFPR (Soares, 2006), de estudos bem sucedidos aplicando a biofiltração dos vapores da gasolina A (gasolina pura) e gasolina C (gasolina brasileira, com 20-25% de etanol, dependendo do mercado). Também existem estudos de tratamento de vapores de etanol (Nukunya *et. al*, 2005; Hodge; Deviny, 1994; Christen *et. al*, 2002; Steele *et. al*, 2005; Dastous *et. al*, 2008; Arulneyam; Swaminathan, 2000). Porém ainda não existem estudos de sistemas biológicos tratando concentrações de vapores de etanol maiores que 20% juntamente com gasolina.

Existem diversas tecnologias envolvendo processos físicos, químicos e biológicos para tratar esses vapores poluentes. A biofiltração é uma tecnologia simples, de baixo custo, portanto uma excelente opção para o tratamento desses gases.

Os primeiros relatos da aplicação da biofiltração são de 1920, para tratamento de odores. Na década de 80 a biofiltração começou a ser aplicada para tratar emissões de COV de indústria petroquímica.

A biofiltração é a remoção biológica de poluentes realizada por microorganismos aeróbicos imobilizados sobre um meio sólido poroso. Num biofiltro o ar poluído passa por uma matriz sólida contendo material biologicamente ativo onde os poluentes orgânicos ou inorgânicos são degradados por microorganismos aderidos à matriz e transformados em produtos inócuos, entre os quais água, dióxido de carbono, sais minerais e biomassa, entretanto estes poluentes são utilizados como única fonte de carbono e energia (CONVERTI; ZILLI, 1999).

O presente trabalho foi dividido em dois experimentos:

* primeiro experimento: constituiu-se na aplicação da biofiltração de vapores de gasolina C em crescentes concentrações, dando continuidade a um trabalho anteriormente desenvolvido no mesmo grupo de pesquisa;

* segundo experimento: verificou-se a eficiência de biofiltros tratando diferentes concentrações de etanol adicionado na gasolina A.

Esse segundo experimento foi motivado pela inexistência de estudos científicos aplicando a tecnologia de biofiltração para tratar vapores de gasolina juntamente com vapores de etanol, em diferentes concentrações, remetendo à realidade brasileira dos carros flex, na tentativa de uma aproximação das condições reais de abastecimento dos motores flex. Pois, no caso da instalação de um biofiltro tratando esses vapores poluentes emitidos durante o abastecimento dos veículos, ocorreria uma mistura da gasolina com o etanol, em diferentes proporções, dependendo do consumo de etanol ou de gasolina. Portanto, sabendo-se desta possibilidade, justifica-se a necessidade de estudos para avaliar a biodegradação de vapores de gasolina com diferentes concentrações de etanol.

1.1 OBJETIVO GERAL

Aplicação do processo tecnológico de biofiltração para tratar compostos orgânicos voláteis provenientes da manipulação, armazenagem, transporte e comercialização de gasolina e etanol, em diferentes proporções, em escala de bancada.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Especificar as condições operacionais e analíticas do processo de biofiltração tratando ar contaminado com gasolina e etanol, tendo composto (material oriundo do processo de compostagem) e pneu como matriz sólida;

2) Avaliar a aplicação da biofiltração no controle de ar contaminado com concentrações crescentes de gasolina C;

3) Avaliar a aplicação da biofiltração no controle de ar contaminado com gasolina com diferentes concentrações de etanol (40, 60, 80 e 100%);

4) Avaliar a eficiência e estabilidade dos sistemas de biofiltração frente a choques de mudança de concentrações de etanol na gasolina.

- aumentar, gradualmente, a concentração de gasolina C na entrada dos biofiltros;
- acompanhar a eficiência de biodegradação dos compostos voláteis da gasolina C dos sistemas de biofiltração
- manutenção e acompanhamento dos biofiltros durante o experimento.
- aumento gradativo da concentração de etanol na gasolina A (40, 60, 80 até 100% de etanol);
- aumento da concentração de entrada, sempre que a eficiência de remoção ficar estável e adequada (estipulou-se $\geq 80\%$), na tentativa de encontrar o limite de biodegradação nas condições impostas;
- avaliação da performance dos sistemas de biofiltração frente a choques de concentrações da mistura gasolina/etanol por pequenos períodos (dias).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

O mundo encontra-se perante um grande problema: a elevada produção pelas indústrias cada vez mais gera subprodutos indesejados, tais como efluentes, resíduos sólidos e emissões de gases e material particulado na atmosfera (PREZOTTI; TRESMONDI, 2006).

Não só o meio ambiente é afetado, como também a espécie humana. Sérios danos à saúde como doenças respiratórias, lesões degenerativas no sistema nervoso ou em órgãos vitais e até câncer podem ser provocados pelo contato excessivo com poluentes.

Em adição aos efeitos nocivos em organismos humanos, os compostos orgânicos voláteis podem também reagir com óxidos de nitrogênio na atmosfera para formar *smog* fotoquímico ainda mais tóxico (CHU *et al.*, 2001).

A poluição atmosférica caracteriza-se basicamente pela presença de gases tóxicos e partículas sólidas no ar. As principais causas desse fenômeno são a eliminação de resíduos por certos tipos de indústrias (siderúrgicas, petroquímicas, de cimento, etc.) e a queima de carvão e petróleo em usinas, automóveis e sistemas de aquecimento doméstico.

2.2 FONTES DE CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR COMBUSTÍVEIS

As emissões no ar ambiente dos COV estão associadas a um leque de fontes, tais como: escape do motor de veículos, atividades industriais, refino de petróleo, armazenamento de petróleo e instalações de distribuição, revestimento de superfícies com solventes, aquecedores domésticos, queima de biomassa, fumaça do tabaco (HINWOOD *et al.* 2006).

Muitas indústrias petroquímicas e refinarias têm voltado suas preocupações para as perdas envolvidas nas emissões de COV para a atmosfera. Essas perdas trazem como conseqüências prejuízos à saúde dos trabalhadores envolvidos, ao meio ambiente e grandes perdas financeiras, pois toneladas de produtos são lançadas na atmosfera.

As principais fontes de contaminação atmosférica com vapores de gasolina são: tanques de armazenamento, sistemas de distribuição, emissões veiculares e remediação de áreas impactadas, por extração de vapores do solo (*SVE-soil vapour extraction*) ou ventilação (*air sparging*). A recuperação dos voláteis da gasolina e do etanol ajuda a diminuir os riscos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores, consumidores e vizinhança dos sistemas que produzem, armazenam ou comercializam este combustível (SOARES, 2006).

De acordo com Assunção (2003), a perda de produto durante o carregamento ocorre quando os vapores orgânicos presentes no tanque vazio são expulsos para a atmosfera enquanto este mesmo tanque é carregado com um novo líquido. Estes vapores são constituídos por: (1) vapores formados no tanque vazio pela evaporação do produto residual carregado anteriormente; (2) vapores transferidos através de sistemas de balanço de vapor, quando um tanque de carga que está sendo descarregado resgata os vapores que estão sendo deslocados para fora de um outro tanque que está sendo carregado; (3) vapores gerados no tanque enquanto um novo produto é carregado.

Em relatório publicado pela U.S.EPA, foi concluído que das 4,7 milhões t de COV lançadas para a atmosfera nos EUA, em 1994, 8% foi devido ao transporte e à estocagem de produtos orgânicos voláteis; o restante foi proveniente da utilização de solventes orgânicos em revestimento de superfícies (27%), da utilização de solventes orgânicos não industrial (12%), de resíduos industriais (12%), de processos industriais (10%), entre outros (MARTINS, 2004).

Prezotti e Tresmondi (2006), em Inventário de COV de uma indústria petroquímica menciona que em termos de distribuição das fontes de emissões desses compostos aproximadamente 79% são dos tanques de armazenamento, 18% dos respiros e 3% dos incidentes, tais como vazamentos acidentais, emissões devido a condições transientes etc. Das distribuições de fontes não-pontuais de COV, aproximadamente 86% são fugitivas e 14% dos tratamentos de efluentes.

As emissões fugitivas são as perdas de COV provenientes de bombas, válvulas, agitadores, compressores, válvulas de alívio, pontos de amostragem e "open-end". Cada um destes pontos pode representar uma pequena fonte de emissão. Todas juntas, estas emissões são significativas e representam muito

no contexto econômico, principalmente nos segmentos da indústria de petróleo e petroquímica assim como no contexto ambiental.

Considerando que o consumo anual de gasolina C no Brasil é de cerca de 22.365 mil m³/ano (Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2003 - ANP), a quantidade anual emitida de COV somente nos terminais de distribuição, durante o processo de carregamento, é de aproximadamente 4.473 t/ano. Para uma densidade de 600 Kg/m³(densidade do vapor condensado), a perda anual no Brasil é de cerca de 7.455 m³ de gasolina C, que corresponde a 248 caminhões de 30 m³ cada, o que é um valor bastante expressivo tanto em termos ambientais quanto econômicos. Numa análise mais ampla do processo de distribuição de combustíveis, é importante destacar também que essas perdas também ocorrem na descarga de produto nos postos de serviço e no abastecimento de veículos nesses postos. Portanto, estima-se que a perda seja pelo menos o triplo desse valor, ou seja, 13.419 t/ano (SOUZA, 2004).

Em qualquer reservatório a gasolina tende a evaporar, tomando a porção vazia. Quando é transferida para caminhões distribuidores ou tanques que não estão equipados com sistemas de controle de emissões, a gasolina líquida toma o lugar dos vapores, forçando-os à atmosfera (SOARES, 2006).

A Figura 1 mostra todas as etapas de emissões dos COV desde a extração até a chegada do combustível à fase final (comercialização e consumo).

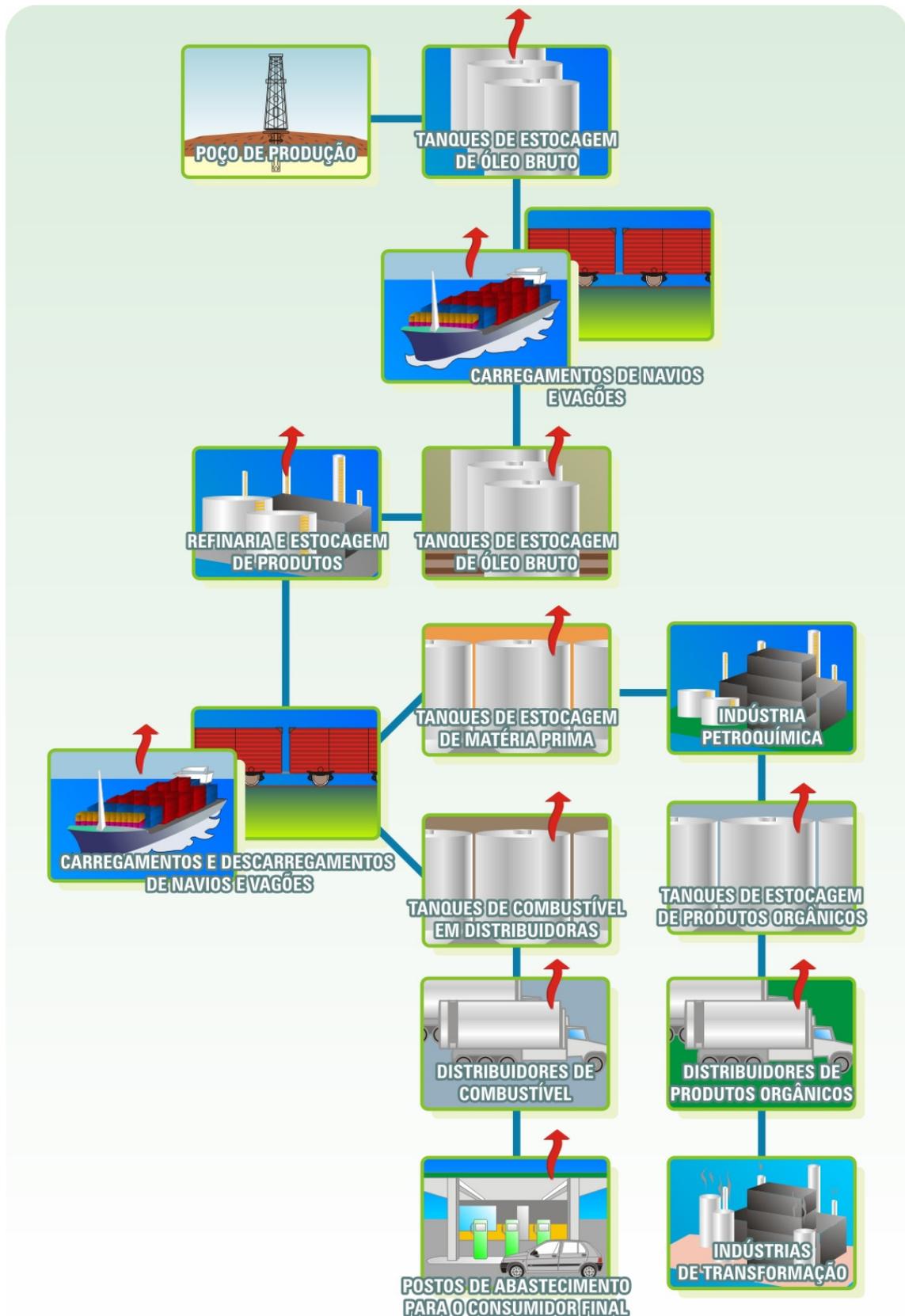


FIGURA 1 - FONTES DE EMISSÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DURANTE AS ETAPAS DE REFINO, TRANSFORMAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DO PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS, AS SETAS VERMELHAS REPRESENTAM OS PONTOS DE EMISSÃO

2.3 GASOLINA + ETANOL

O primeiro carro flexível foi lançado no Brasil em 2003, desde então a produção aumentou freneticamente, de modo que, segundo Ferreira *et al.* (2009), a proporção de automóveis cresceu de 3,7% em 2003 para 21,6% em 2004 e atingiu 50,2% em 2005. Entre 2006 e 2007 as vendas aumentaram substancialmente e agora estão muito próximos a 100%.

O carro flexível em combustível, ou simplesmente flex, nasceu nos Estados Unidos bem no começo dos anos 1990. O motivo de os americanos partirem para essa solução, a de poderem abastecer seus carros com etanol (álcool etílico) em vez de gasolina, foi a enorme dependência do petróleo produzido pelos países-membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (Opep), como Arábia Saudita, Irã, Iraque e Kwait, todos na conturbada região do Golfo Pérsico. Essa dependência, que hoje já passa de 50%, é uma situação nada confortável para um país que nunca sofreu ameaças de qualquer espécie e que consome mais de 550 bilhões de litros de gasolina por ano (SHARP, 2009).

A Tabela 1 mostra a produção de autoveículos Flex Fuel e de autoveículos a gasolina, de janeiro a agosto de 2009 no Brasil, comprovando a grande aceitação dos carros com motores flexíveis.

TABELA 1 – PRODUÇÃO DE AUTOVEÍCULOS FLEX FUEL E A GASOLINA, DE JANEIRO A AGOSTO DE 2009.

	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maiο	Junho	Julho	Agosto	TOTAL
GASOLINA	21.066	26.758	28.012	29.706	31.708	30.850	30.977	36.213	235.290
FLEX FUEL	149.988	161.809	227.256	205.046	216.724	232.413	229.385	238.084	1.660.705
DIESEL	13.995	15.834	19.643	18.979	20.501	21.090	21.594	20.712	152.348
TOTAL GERAL	185.049	204.401	274.911	253.731	268.933	284.353	281.956	295.009	2.048.343

Fonte: ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, 2009.

O etanol polui menos o ar do que os derivados do petróleo porque é um combustível mais limpo (não contém certos poluentes, como o benzeno, que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente). Além disso, a sua queima é mais completa, reduzindo a quantidade de poluentes na atmosfera. O processo de produção e uso do etanol de cana-de-açúcar, que se inicia com o plantio da cana e termina com os gases que saem do escapamento dos carros, é

responsável pela absorção de cerca de 90% dos gases de efeito estufa durante o ciclo de vida do combustível (DIAS, 2009).

A Tabela 2 apresenta o ciclo da gasolina comparado ao ciclo do etanol em relação à emissão de CO₂ para atmosfera, mostrando o segundo como mais eficaz.

TABELA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS CICLOS DA GASOLINA E DO ÁLCOOL EM RELAÇÃO À EMISSÃO DE CO₂ PARA A ATMOSFERA.

Gasolina versus Álcool			
Gasolina versus Álcool	emissão de CO ₂ por 1000 litros	reabsorção do CO ₂ no processo da fotossíntese	CO ₂ final emitido para a atmosfera
Ciclo da gasolina	2.289 kg	não tem esse processo	2.289 kg
Ciclo do álcool	8.135 kg	7.875 kg	260 kg

Como a gasolina é extraída do petróleo que é um combustível fóssil, retirado do interior da terra, o carbono que é emitido na sua combustão não é reabsorvido - fica todo na atmosfera.

FONTE: ESCOBAR, 2008.

Os biocombustíveis têm ingressado como tema prioritário de pesquisa e desenvolvimento nas pautas de cooperação com diversos países e regiões, entre eles Alemanha, China, Espanha, Estados Unidos, França, Japão, Reino Unido, Suécia, Suíça e União Européia. Organizações e foros internacionais como a UNIDO, a OEA, a Conferência Ibero-americana e o IBAS vêm também dando ênfase ao tema em seus respectivos programas de trabalho. A crescente demanda internacional por cooperação com o Brasil é resultado da vanguarda tecnológica que o País logrou desenvolver na matéria, a partir de esforço autóctone liderado pelo Instituto Nacional de Tecnologia (Ministério das relações Exteriores, 2010).

Segundo Soares (2006), as finalidades da adição do etanol na gasolina são: reduzir a emissão de poluentes atmosféricos, diminuir a importação de petróleo pelo país e atuar como antidetonante, ou seja, é um aditivo para prevenir uma pré-ignição do combustível.

2.4 CONSEQUÊNCIAS AMBIENTAIS DA ADIÇÃO DE ETANOL À GASOLINA COMERCIALIZADA NO BRASIL

O etanol adicionado à gasolina tem a função de aumentar o índice de octanagem da gasolina automotiva, melhorando o desempenho do motor e

reduzindo o desgaste mecânico, diminuindo assim a emissão de monóxido de carbono e a poluição atmosférica (FERREIRA; ZUQUETTE,1998).

Esta característica torna a gasolina brasileira diferente das consumidas em outros países e acarreta dificuldades no processo de atenuação dos hidrocarbonetos de petróleo quando atingem a natureza nas mais diversas formas (líquida ou gasosa). Algumas das alterações do comportamento da gasolina no meio ambiente devido a presença do etanol são:

2.4.1 Aumento do deslocamento da pluma de contaminação

Quando ocorre um derramamento dos tanques de armazenamento e a gasolina entra em contato com a água, o álcool existente neste combustível, sendo completamente miscível em água, formará uma pluma de contaminação na água subterrânea. Uma alta concentração de etanol na água pode, então, facilitar a transferência dos BTEX presentes na gasolina para a fase aquosa, aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos na água subterrânea, processo este denominado efeito co-solvência, (CORSEUIL; FERNANDES, 1999).

A principal consequência do efeito co-solvência é a possibilidade do aumento da magnitude da contaminação pelo aumento da concentração de contaminantes na água, caso a gasolina comercial brasileira entre em contato direto com a água subterrânea. O aumento da massa de contaminantes na fase aquosa poderia onerar sensivelmente os custos de remediação dos locais contaminados.

2.4.2 Aumento da Volatilidade

A presença de 25%v/v de etanol na gasolina aumenta em aproximadamente 10% as emissões de compostos orgânicos voláteis. Explica-se esse fenômeno pela alteração das ligações intermoleculares da gasolina causada pela presença do etanol. Em pequenas quantidades de etanol, até 10%v/v, adicionadas à gasolina A, todas as moléculas de etanol estão cercadas de moléculas de hidrocarbonetos. A presença do etanol provoca o rompimento das ligações intermoleculares dos hidrocarbonetos, facilitando sua

evaporação. Consequentemente ocorre o aumento da pressão de vapor da mistura. Para teores maiores de etanol, as moléculas do álcool estão mais próximas e interagem. Essas interações são mais fortes do que as interações entre as moléculas dos hidrocarbonetos, devido à maior polaridade do etanol, ocorrendo, portanto, uma diminuição na pressão de vapor da mistura (CRUZ, 2003 apud SOUZA 2004).

2.4.3 Mudança na biodegradação da gasolina em virtude da adição de etanol

Segundo BARKER *et al.* (1991 apud TROVÃO 2006) em derramamento de gasolina no solo, o álcool é degradado antes dos BTEX, consumindo assim, o oxigênio que seria utilizado na degradação aeróbia destes compostos. O etanol pode ainda ser tóxico e inibidor das bactérias que promovem a degradação dos BTEX. Experimentos em testes de coluna demonstraram que a degradação dos BTEX foi afetada negativamente pela degradação do etanol.

Quando ocorre um vazamento de gasolina no solo, uma das primeiras consequências é a percepção de condições anaeróbias, devido aos níveis crescentes de respiração microbiana nesta zona. Sob condições anaeróbias, a degradação que ocorre com os BTEX, segue a suscetibilidade xileno>tolueno>benzeno. Este dado é importante, pois mostra que o benzeno (mais tóxico recalcitrante dos BTEX) pode migrar para mais longe (TROVÃO, 2006).

Acetato e ácidos graxos, produtos da degradação anaeróbia do etanol, podem reduzir o pH de um sistema. Esta redução, acentuada em sistemas pobremente tamponados, pode inibir a atividade microbiana, comprometendo o resto da degradação do etanol e de outros compostos. Em colunas contendo BTEX e etanol, o segundo foi consumido antes dos compostos BTEX, conforme observado por ALVAREZ (2004 apud TROVÃO 2006). Esta degradação preferencial do etanol, bem como a diminuição do pH dos aquíferos em virtude desta degradação, sugerem que o etanol pode dificultar a atenuação natural das plumas de BTEX.

Por outro lado, experimentalmente têm-se evidências de que a pluma de BTEX só começa a degradar quando a concentração do etanol fica abaixo de um determinado valor (CORDAZZO, 2000).

Em um experimento desenvolvido por CORSEUIL e FERNANDES (1999) o etanol foi biodegradado preferencialmente, resultando no consumo dos receptores de elétrons e nutrientes disponíveis no aquífero e na inibição da biodegradação dos compostos BTEX.

Soares (2006), estudando a biofiltração dos vapores de gasolina, constata o seguinte:

- * em solo ou composto a biofiltração acontece a partir de microrganismos autóctones ao suporte, ocorrendo ao longo do processo uma seleção natural. Os microrganismos presentes no composto adaptaram-se rapidamente aos vapores de gasolina, provavelmente em virtude da presença de etanol, que é facilmente assimilado pelos microrganismos. Sua biodegradação também pode ter influenciado na remoção dos demais constituintes da gasolina, através de cometabolismo ou do aumento da solubilidade no biofilme (efeito de co-solvência);

- * na biofiltração não acontece uma limitação ou depleção dos aceptores finais de elétrons, porque, desde que operado corretamente, o processo é aeróbico. Além disso, outros aceptores finais de elétrons como nitratos e sulfatos, podem ser adicionados à solução de umidificação do sistema;

- * diferentemente do que acontece em sistemas sub-superficiais, na biofiltração o efeito de co-solvência do etanol acaba sendo interessante, porque favorece a dissolução dos componentes da gasolina no biofilme e a adsorção no suporte, aumentando o tempo de residência dos compostos no filtro e tornando-os mais disponíveis à biodegradação.

2.5 LIMITES DE EXPOSIÇÃO AOS COV

Atualmente, as empresas do ramo do petróleo têm dado mais atenção para as perdas de combustíveis e derivados do petróleo por evaporação, que representam não só prejuízo econômico, mas também impacto negativo sobre o meio ambiente, uma vez que toneladas de produtos são lançadas na atmosfera.

No Brasil, os estudos sobre esse tipo de emissão são incipientes e o controle industrial é escasso. A legislação vigente está direcionada apenas ao monitoramento da qualidade do ar, e às emissões geradas na queima de

combustíveis. Não existe ainda uma legislação voltada para o controle de emissões nos processos de distribuição de combustíveis (SOUZA, 2004).

2.5.1 Legislação internacional

A legislação europeia, em seu documento “European Directive 94/63/EC” sobre controle de emissões de COV, exige a instalação de sistemas de controle de emissão durante o carregamento de gasolina em caminhões, vagões e em terminais marítimos que operam com barcaças. A lei é aplicada para terminais cuja capacidade de carga seja superior a 31.000 toneladas de gasolina por ano. Para se ter uma idéia, isto equivale a 42.466 m³ de gasolina, ou seja, 4 caminhões-tanque de 30 m³ por dia, durante um ano, considerando a densidade da gasolina igual a 730 kg/m³. Esta lei não define limites de taxa de emissão (ASSUNÇÃO, 2003).

Nos Estados Unidos existem tanto leis estaduais quanto federais que ditam regras a respeito do controle de emissões de COV durante o carregamento de gasolina em navios. O documento federal “Federal Clean Air Act”, em uma das suas exigências, ordena o uso de sistemas de recuperação de vapores orgânicos com uma eficiência de 95%, ou a utilização de técnicas de destruição que reduzam em 98% as emissões de COV. Segundo o documento, estes sistemas de recuperação são requeridos para terminais com capacidade de carga superior a 1,2 milhões de toneladas de gasolina por ano. Isto equivale a 150 caminhões-tanque de 30 m³ por dia, durante um ano, considerando a densidade da gasolina igual a 730 kg/m³. A lei americana, da mesma forma que a europeia, também não define limites de taxa de emissão (ASSUNÇÃO, 2003).

Comparando-se as duas legislações, percebe-se que a legislação europeia exige apenas a instalação de sistemas para o controle das emissões de COV, enquanto que a americana exige a instalação de sistemas de recuperação ou destruição dos vapores orgânicos (MARTINS, 2004).

A Tabela 3 mostra os valores limites de exposição ocupacional de determinados componentes da gasolina em alguns países nos quais existe legislação que controla a emissão dessas substâncias.

TABELA 3 - LIMITES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL PARA GASOLINA E ALGUNS DE SEUS COMPONENTES

Substância	Limite de exposição ocupacional TWA para 8 horas (mg/m ³)						
	Comissão Européia	ACGIH ⁽¹⁾	França	Alemanha	Holanda	Suécia	Inglaterra
Gasolina	-	890	-	-	240	200	-
Benzeno	3,25	1,6	16	3,2 – 8(2)	3,2	1,5	16
1,3-Butadieno	-	4,4	-	11 – 34(2)	46	1	22
n-Butano	-	1950	1900	2400	-	-	-
n-Hexano	72	175	170	180	90	90	72
Tolueno	188	190	375	190	150	200	191
Xileno	221	440	435	440	210	200	441

Notas:

(1) Valores estabelecidos para vapores em ppm; conversão para mg/m³ pode gerar pequenas variações, dependendo da pressão e temperatura.

(2) Valores variam com a natureza da operação.

Fonte: CONCAWE, 2000a apud Souza, 2004.

Pode-se notar que para os compostos mais tóxicos e cancerígenos (benzeno e 1,3-butadieno) os valores são bastante baixos em relação aos outros compostos.

2.5.2 Legislação nacional

No Brasil, a Resolução CONAMA no 08/90 estabeleceu os limites máximos de emissão de poluentes do ar (padrões de emissão) para processos de combustão externa em fontes fixas e a Resolução CONAMA no 16/95 definiu limites de emissão para gases de escapamento de veículos automotores. Nenhuma das duas Resoluções abordou emissões de compostos orgânicos voláteis (SOUZA, 2004).

A Resolução SEMA N° 054/06 define alguns critérios para o Controle da Qualidade do Ar. Esta resolução não aborda a concentração de vapores de gasolina permitidos, mas apresenta dados sobre o benzeno, que é a substância cancerígena presente de maior interesse.

O anexo I classifica o benzeno como substância cancerígena classe III (CAS 71-43-2), com fator de periculosidade igual a 100 (classe I e classe II

apresentam valores de 10.000 e 1.000 respectivamente). Segundo o artigo 56 não deve ser ultrapassado o seguinte padrão: para a emissão de substâncias de Classe III com taxa de emissão acima de 25,0 g/h: 5,0 mg/Nm³ na soma.

A norma regulamentadora NR 15 dispõe sobre Atividades e Operações Insalubres. O benzeno está presente na lista de substâncias cancerígenas do anexo 13, de acordo com a portaria n° 14/ 95 do Ministério do Trabalho.

2.6 TECNICAS E PROCESSOS PARA CONTROLE DE EMISSÃO DE VOLÁTEIS

Atualmente existem diversas estratégias para diminuir ou até mesmo eliminar o lançamento de COV para a atmosfera. A maneira mais simples e menos correta é a combustão dos vapores emitidos por incineração, queima no flare ou oxidação catalítica. Estes métodos eliminam a possibilidade de recuperação do produto, e o calor de sua combustão geralmente não é economicamente aproveitável. Logo eles são mais adequados para emissões com baixa concentração de vapores (ASSUNÇÃO, 2003).

Existem maneiras mais “limpas” de se reduzir as emissões de COV, fazendo uso de tecnologias de recuperação de vapores orgânicos, entre elas: adsorção em carvão ativado, absorção, separação por membrana seletiva, condensação e biofiltração.

2.6.1 Adsorção

No processo de adsorção as moléculas de hidrocarbonetos aderem fisicamente aos poros ativados da superfície de um sólido, como, por exemplo, o carvão ativado. Este processo tem alta seletividade na adsorção de butano e compostos mais pesados. Com este procedimento é possível obter uma eficiência de recuperação de 99% (ASSUNÇÃO, 2003).

2.6.2 Absorção

No processo de absorção, as moléculas de COV contidos na corrente gasosa são dissolvidas, por transferência de massa, em uma corrente

contendo um solvente líquido resfriado. A força motriz para a transferência de massa é a diferença entre a pressão parcial do poluente na corrente de gás e a pressão de vapor (ou solubilidade) deste mesmo poluente na corrente líquida. Ou seja, quanto maior a pressão parcial do poluente emitido e quanto menor a pressão de vapor deste poluente na corrente líquida, maior a eficiência de absorção e, conseqüentemente, de recuperação (ASSUNÇÃO, 2003).

2.6.3 Separação por Membrana

No processamento desta técnica, os compostos orgânicos são separados da corrente gasosa passando por um filtro de membrana semi-permeável de superfície vítrea ou feita de um polímero especial. A força motriz para separação se deve a um gradiente de pressão estabelecido através da membrana. A membrana é projetada para permitir que as moléculas de ar ou as moléculas do poluente passem preferencialmente, resultando em uma corrente mais concentrada do poluente em um dos lados da membrana (HUNTER *et al.*, 2000 apud ASSUNÇÃO, 2003).

Os sistemas de membrana são bastante apropriados para processo de operação contínua, além de poderem ser usados com uma larga variação na concentração e na vazão da corrente de entrada.

Com este procedimento, facilmente se obtém uma eficiência de recuperação de 99% para vapores de gasolina emitidos nas operações de carga e descarga de caminhões, vagões-tanque e navios. Porém o sistema de separação por membrana tem altos custos energéticos, uma vez que requer a instalação de compressor de alta potência, com o objetivo de se maximizar a diferença de pressão através do filtro de membrana (CONCAWE, 2002 apud ASSUNÇÃO, 2003).

2.6.4 Condensação

Condensação é uma técnica que promove a liquefação de contaminantes condensáveis através do resfriamento da corrente gasosa a baixas temperaturas. O processo de resfriamento pode ocorrer em duas etapas: inicialmente na Unidade de Refrigeração Mecânica, onde os compostos

voláteis são parcialmente condensados, e em seguida na Unidade de Nitrogênio Líquido, onde o processo de condensação é concluído. Pelo topo da Unidade de Refrigeração por Nitrogênio Líquido sai o nitrogênio na forma de gás e ar. A eficiência de recuperação na primeira etapa, de refrigeração mecânica, é na faixa de 80 – 90%. Para alcançar eficiências superiores a 90%, é necessário haver a segunda etapa do processo, em que se utiliza um fluido de refrigeração como o nitrogênio líquido. Pelo fundo da Unidade sai o produto líquido recuperado, que é enviado ao tanque de mistura e depois para o tanque de armazenamento do terminal (SOUZA, 2004).

2.6.5 Comparação entre as concentrações para vários processos usados no tratamento de COV

A Figura 2 ilustra as faixas de concentrações recomendadas para cada processo. A escolha do tratamento mais adequado para o contaminante vai depender da sua caracterização, eficiência requerida e custos envolvidos.

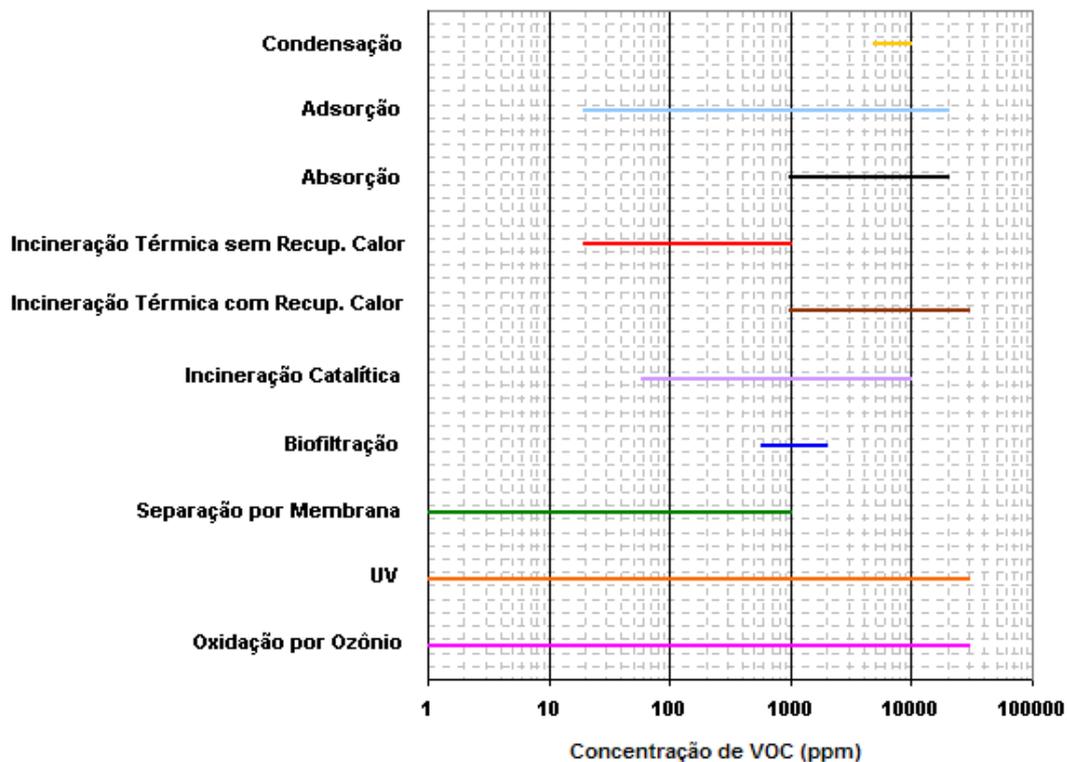


FIGURA 2 - FAIXA DE CONCENTRAÇÕES PARA OS VÁRIOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE COV

Fonte: adaptado de Hunter *et al.*, 200 apud Souza, 2004.

2.7 DIFERENTES ESTRATÉGIAS PARA TRATAMENTO DOS COV

Existem vários processos físicos e químicos para tratar vapores contaminados, tais como: incineração, condensação, absorção, adsorção, separação por membrana e ozonização. Essas tecnologias têm a desvantagem, comparadas com a biofiltração, de apresentarem elevados custos operacionais e algumas causam problemas com produtos secundários (WU *et al.*, 2006, JORIO *et al.*, 2000, TORKIAN *et al.*, 2003).

TABELA 4 - PROCESSO DE TRATAMENTO DE GASES, CUSTOS DE INVESTIMENTOS E FUNCIONAMENTO.

Processos	Investimento (U\$/m ³ /h)	Funcionamento (U\$/1000 m ³)	Custo total (U\$/1000 m ³)
Incineração térmica	5,27 a 6,15	0,61 a 0,75	4,0 (custo somente de combustível)
Incineração catalítica	6,15 a 7,03	0,57 a 0,66	-
Adsorção	2,20 a 8,79	0,22 a 0,44	0,66 (inclui a regeneração por aquecimento)
Absorção	3,52 a 4,40	0,35 a 0,44	4,2 (combinado com Cloro)
Ozonização	2,64 a 3,52	0,18 a 0,26	4,2
Biofiltro - aberto - fechado	1,32 a 4,40	0,13 a 0,22	0,6

Fonte: BELLI FILHO, P. *et al.* Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitários. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – PROSAB, cap. 8, 2001.

Os custos energéticos para a engenharia da biofiltração são de um quarto a um décimo dos custos energéticos de processos de oxidação térmica. Adicionado a isso, o custo do capital de sistemas de biofiltração são tipicamente dois terços a três quartos do custo de processos concorrentes (GARNER; BARTON, 2002).

A biofiltração tem sido considerada a melhor opção para tratamento de vapores poluentes. Esse processo tecnológico possui baixos custos comparado a outros processos (Tabela 4), e não provoca (gera) efeitos prejudiciais ao meio ambiente.

Outras estratégias biotecnológicas, utilizando microrganismos, são aplicadas para o tratamento de vapores contaminados:

2.7.1 *Bioscrubbers*

As células são livremente suspensas na fase líquida. Um *bioscrubber* possui uma coluna de adsorção (*scrubber*) onde os poluentes solúveis em água acabam por serem adsorvidos e em parte oxidados, e um reator aerado (unidade de regeneração) onde se completa a oxidação. A suspensão, uma vez regenerada, vem continuamente recirculada em cima da coluna para melhorar a eficiência do processo (CONVERTI; ZILLI, 1999). Esta tecnologia permite um tempo de contato para os compostos absorvidos mais longo que no biofiltro e no biopercolador. A biolavagem se aplica ao tratamento de produtos voláteis solúveis, onde a biodegradação é lenta (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

2.7.2 Biopercolador

O biopercolador (leito bacteriano) se distingue do biofiltro pela circulação contínua de uma fase líquida, a favor ou contra corrente, no meio suporte bacteriano. Geralmente, o líquido é recirculado ao reator após passar por uma etapa de redução de concentração (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

Utilizam-se os *bioscrubbers* e os filtros biológicos a percolação principalmente no caso de gases poluídos por compostos solúveis em água; enquanto os biofiltros, por terem uma grande área superficial disponível à transferência de massa e uma alta seletividade de reação, são mais adequados ao tratamento de grandes volumes de ar poluído por compostos pouco solúveis diluídos (< 1000 ppm) e facilmente biodegradáveis (CONVERTI; ZILLI, 1999).

2.7.3 Biofiltração

A biofiltração é uma técnica usada no controle da poluição atmosférica, que vem apresentando bons resultados no tratamento de emissões de compostos voláteis orgânicos (COV) e inorgânicos (CIV). Comparada às outras técnicas de tratamento biológico, a biofiltração é a mais simples e empregada,

principalmente entre os de menores custos operacionais envolvidos (SOARES, 2006).

Tal técnica foi estudada e aplicada no presente trabalho e é descrita nos itens a seguir.

2.7.3.1 Histórico e aplicações da biofiltração

Inicialmente a biofiltração era utilizada para tratar odores provenientes de processos industriais. Há relatos da utilização de biofiltros em 1920; no final da década de 50 foi depositada a primeira patente nos Estados Unidos. Apenas no início da década de 80, a biofiltração começou a ser aplicada para tratar emissões. Segundo CONVERTI; ZILLI (1999), a aplicação vem aumentando muito nos últimos anos devido aos seguintes motivos:

- melhor conhecimento dos processos de biodegradação;
- isolamento, seleção e construção de micro-organismos (principalmente bactérias) capazes de utilizar compostos antropogênicos e xenobióticos;
- melhor controle das condições operacionais;
- desenvolvimento das técnicas de construção do filtro;
- crescente atenção à qualidade do meio ambiente;
- padrões sempre mais rigorosos quanto às emissões.

Estima-se que há mais de 7.500 sistemas de tratamento de resíduos biológicos de gás e sistemas afins instalados na Europa, dos quais metade são instalados em tratamento de efluentes e em plantas de compostagem. Uma quantidade significativa de conhecimentos e experiências foi gerada em purificações biológicas do ar na Europa, e muitas melhorias estão ainda a serem feitas (VAN GROENESTIJN; KRAAKMAN, 2005).

2.7.3.2 Princípios da biofiltração

Biofiltros representam um ambiente controlado em que os compostos orgânicos e odorantes são levados em contato com os micro-organismos que

podem naturalmente utilizá-los como fonte de alimento (GARNER E BARTON, 2002).

Biofiltração é uma tecnologia de controle que utiliza micro-organismos na destruição aeróbica de poluentes. Gases residuais são purificados pela passagem através de um meio poroso ativo biologicamente, pela presença de micro-organismos aderidos ao meio. Como o ar se move através do biofiltro, os contaminantes passam por uma camada de biofilme molhado (a qual circunda as partículas do suporte), e são degradados a dióxido de carbono e água (HODGE; DEVINNY, 1994).

O ar afluyente deve ser pré-umedecido para manter a umidade adequada no leito orgânico. Além disso, a água pode ser aspergida sobre a superfície do leito, escorrendo para baixo, contracorrente do ar odorífero. Essa água pode conter nutrientes necessários para o crescimento do micro-organismo. Esse líquido percolado pode ser recirculado no leito (MCNEVIN; BARFORD, 2000).

Segundo Schwarz *et al.* (2001) a biofiltração é um método barato e confiável para tratar fluxos de gás que tenham baixas concentrações de contaminantes.

Os biofiltros são reatores de leito fixo empacotados com composto, turfa, solo ou outros meios bio-ativos e extremamente umidificados. Os micro-organismos são imobilizados em leitos orgânicos ou inorgânicos em forma de um biofilme (JANTSCHAK *et al.*, 2004).

A Figura 4 representa um esquema de um suporte qualquer com o biofilme formado ao redor.

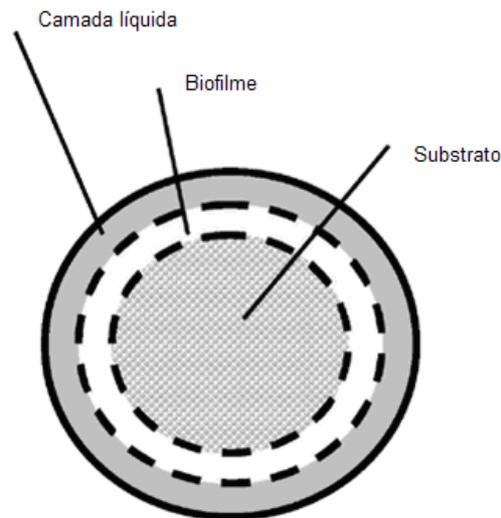


FIGURA 3 - ESQUEMA DE UM SUPORTE COM MICRO-ORGANISMOS IMOBILIZADOS, ADAPTADO DE JANTSCHAK ET AL, 2004.

O biofilme biodegrada os compostos voláteis encontrados na fase gasosa. Biofiltros são capazes de degradar uma grande variedade de compostos. Os principais processos envolvidos na biofiltração são transporte convectivo através do leito, a dissolução dos compostos voláteis no biofilme, a difusão dos compostos para os micro-organismos e biodegradação pelos mesmos. Para os materiais suportes porosos como carvão ativado, a adsorção também serve de apoio (SCHWARZ *et al.*, 2001).

2.7.3.3 Diferentes tipos de biofiltros

Os biofiltros podem ocorrer em duas versões: aberto (Figuras 4, 5 e 6) e fechado (Figuras 7, 8, 9 e 10).

A versão aberta é formada por leitos de composto, terra ou cascas de árvores, com até 1 m de profundidade, sendo principalmente empregada no tratamento de odores e de compostos voláteis orgânicos. Em virtude do contato direto com o ambiente externo, este sistema é influenciado pelas condições meteorológicas como chuva e variações de temperatura (SOARES, 2006).

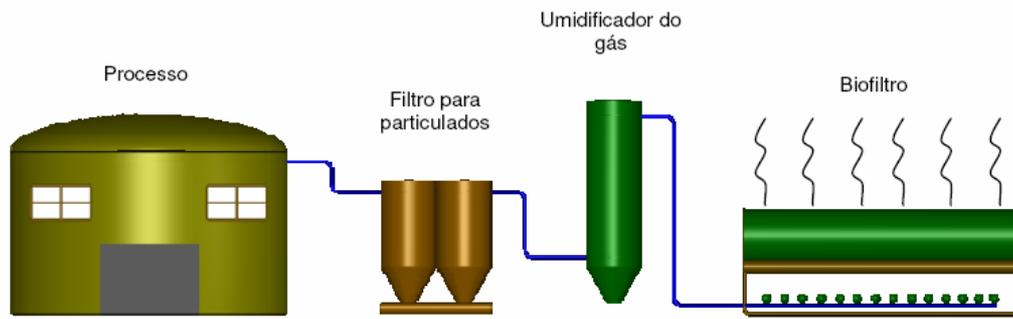


FIGURA 4 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO ABERTO
| FONTE: WWW.AMBIENTEBRASIL.COM.BR



FIGURA 5 - EXEMPLO DE UM BIOFILTRO ABERTO
Fonte: <http://www.extension.iastate.edu>



FIGURA 6 - EXEMPLO DE BIOFILTRO ABERTO
Fonte: <http://www.evergreenenergy.com.au>

A versão fechada é dividida em módulos, o que evita a compactação do leito permitindo maior altura do filtro. Cada módulo pode operar individualmente ou em série, adaptando o sistema a diferentes concentrações de contaminante e ajustando o número de módulos à eficiência de remoção requerida (SOARES, 2006).

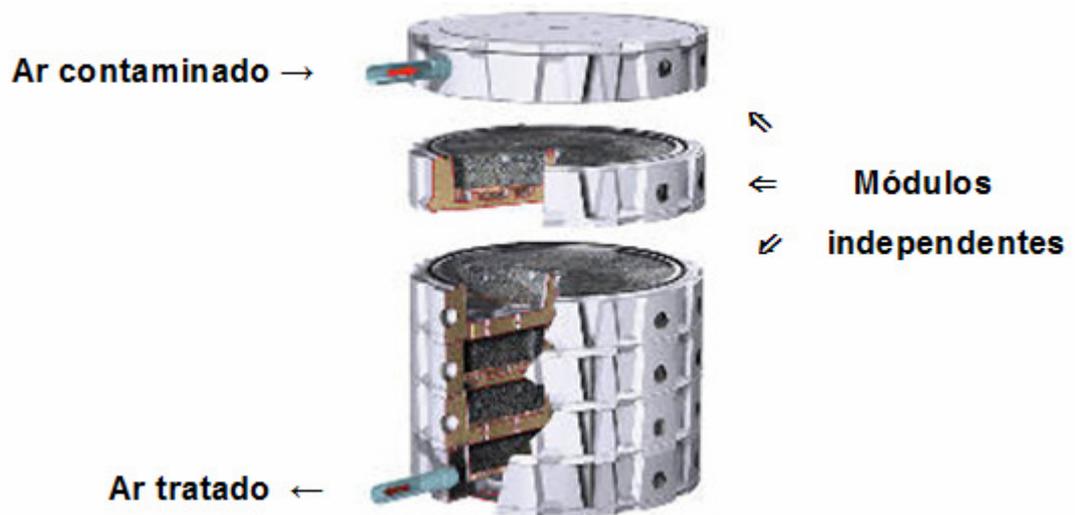


FIGURA 7 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO FECHADO, FLUXO DESCENDENTE
FONTE: www.biocube.com

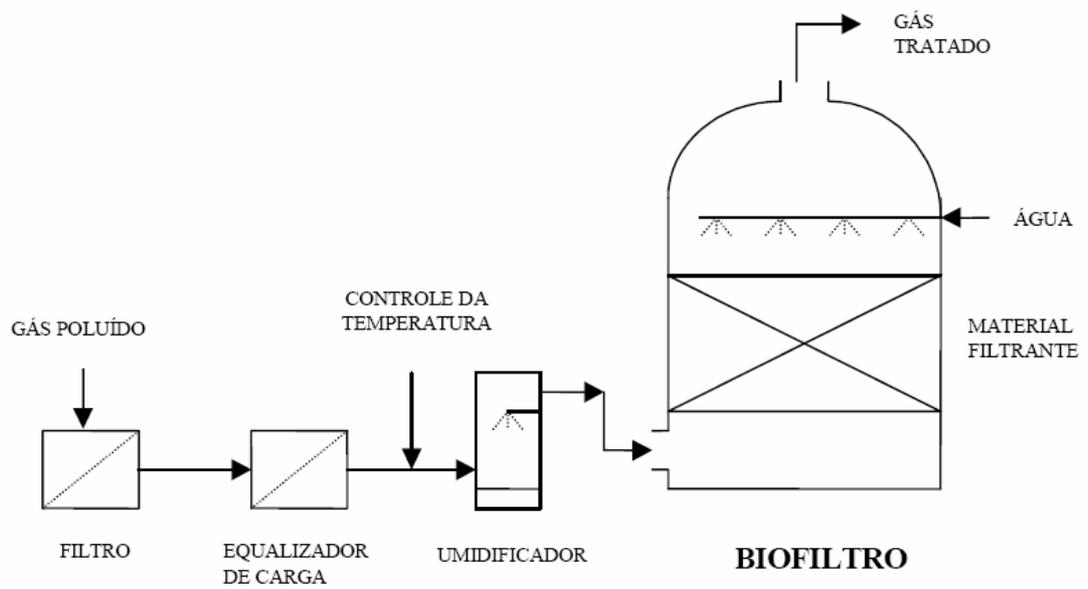


FIGURA 8 - ESQUEMA DE UM BIOFILTRO COBERTO A UM ÚNICO ESTÁGIO.
 Fonte: CONVERTI e ZILLI (1999)



FIGURA 9 - EXEMPLO DE BIOFILTRO FECHADO
 Fonte: <http://www.dickinsonlegg.com>



FIGURA 10 – EXEMPLO DE BIOFILTRO FECHADO

Fonte: www.princeton-indiana.com

2.7.3.4 Parâmetros operacionais que influenciam na eficiência da biofiltração

Os biofiltros são reatores de leito fixo contendo células imobilizadas. A imobilização dos microrganismos tem a vantagem de impedir a saída destes do reator, como muitas vezes acontece nos sistemas de biomassa suspensa.

Os biofiltros seguem os princípios da fermentação no estado sólido (FES) em relação à influência de diferentes parâmetros operacionais, entre eles: umidade, atividade de água, aeração, controle de pH, temperatura e desenvolvimento microbiano (SOARES, 2006).

2.7.3.5 Material suporte

A escolha do material filtrante é fundamental para manter a eficiência do biofiltro e é influenciada pelas necessidades de a) minimizar o volume de reação, b) otimizar a eficiência de remoção e c) minimizar o consumo de energia e os custos de manutenção. Em particular, o material tem que ser capaz de garantir estabilidade do leito e condições de vida ótimas para os microrganismos e constituir, ao mesmo tempo, uma reserva de nutrientes e umidade e um suporte mecânico (CONVERTTI; ZILLI, 1999).

Centrados em suas características, os materiais podem ser descritos por cinco grandes propriedades, que têm forte influência sobre a eficiência de

remoção e custos. São eles: superfície específica; capacidade nutritiva; resistência mecânica; retenção de água; capacidade tamponante (GAUDIN *et al.*, 2008).

Além de o suporte sustentar o crescimento microbiano, ele intervém diretamente na interação entre contaminante, microrganismos, água e oxigênio. Sua escolha interfere diretamente na performance do processo (SOCCOL *et al.*, 2003).

Os materiais orgânicos são muito utilizados porque possuem muitos nutrientes e baixo custo (GAUDIN *et al.*, 2008). Os mais comuns são: turfa (WU *et al.*, 1996; ÁLVAREZ-HORNOS *et al.*, 2007), composto (PAGANS *et al.*, 2006; SOARES, 2006; MATHUR *et al.*, 2007) e cascas de madeira (MOHSENI; ALLEN *et al.*, 1999). Também se estuda materiais alternativos, como bagaço de cana (CHRISTEN *et al.*, 2002; MATHUR *et al.*, 2007).

Apesar das vantagens, nos suportes orgânicos pode ocorrer a compactação do leito. Para evitar o aumento da perda de carga, o envelhecimento do leito e a formação de zonas não homogêneas, podem-se misturar suportes inorgânicos. Como exemplos de materiais inertes têm-se: esferas de vidro (SOARES, 2006), argila (GEBERT; GROENGROEF, 2006) e materiais cerâmicos (QI *et al.*, 2002; SOARES, 2006), espuma de poliuretano (SHIM *et al.*, 2006; ROCHA, 2007), pneu granulado (SOARES, 2006).

A combinação entre suportes orgânicos e inorgânicos melhora a uniformidade da distribuição do fluxo gasoso, diminuindo as perdas de carga até 100-150 mm na coluna de água (CONVERTI; ZILLI, 1999).

Alguns materiais suportes já contêm naturalmente diversas culturas de microrganismos, enquanto outros são inertes; e os microrganismos devem ser inoculados.

O composto tem sido amplamente utilizado nos últimos anos porque é barato e por ter várias comunidades microbianas capazes de degradar vários poluentes. Além disso, outros nutrientes não são normalmente exigidos para biofiltros devido à compostagem ter quantidades significativas de nitrogênio orgânico e outros micronutrientes (PAGANS, 2007).

2.7.3.6 Micro-organismos

Os biofiltros contêm micro-organismos imobilizados, os quais formam um biofilme ao redor do suporte. A formação de biofilmes é um fenômeno natural, na qual microrganismos aderem a superfícies sólidas toda a vez que estas estiverem em contato com a água. Os biofilmes desempenham um papel importante na natureza e em processos tecnológicos (MELLO, 2007).

Os biofilmes são tipicamente constituídos por água, micro-organismos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), partículas retidas e substâncias dissolvidas e adsorvidas. A água é a fração mais significativa da massa total do biofilme, podendo variar entre 70 a 95% da massa total do biofilme (MELLO, 2007).

A formação e acumulação de biofilmes em superfícies acontecem em meios aquosos e resultam de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem simultaneamente. Na Figura 11 estão esquematizadas as diferentes etapas de formação de biofilme. Xavier *et al.* (2003) apresentam os principais processos envolvidos na formação de um biofilme sobre uma superfície sólida em contato com um meio aquoso:

1. transporte de células livres do meio líquido para uma superfície sólida e sua subsequente fixação;
2. crescimento e divisão de células fixas devido ao consumo dos nutrientes provenientes do líquido circundante, conjuntamente com a produção e excreção de EPS;
3. fixação de células bacterianas flutuantes (e outras partículas), contribuindo para a acumulação do biofilme;
4. libertação de material celular segundo dois mecanismos diferentes: (a) erosão (perda de células individuais) ou (b) perda de agregados maiores.

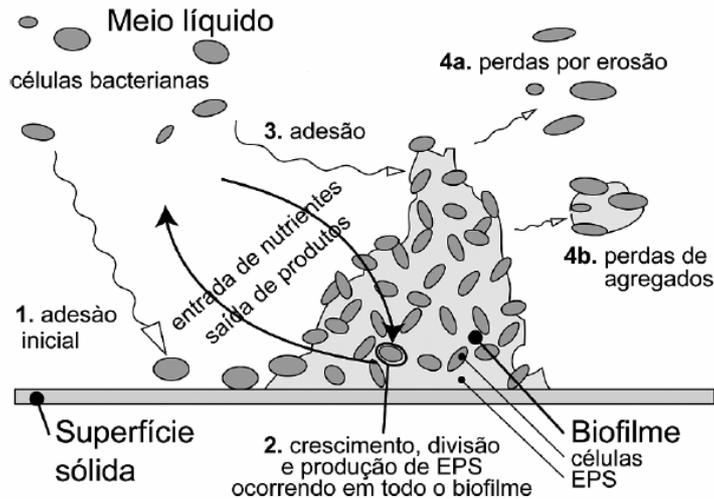


FIGURA 11 - PROCESSOS ENVOLVIDOS NA FORMAÇÃO DE BIOFILMES.
 Fonte: Adaptado de XAVIER *et al.*, 2003

A degradação dos contaminantes reflete a atividade de um sistema microbiano complexo e diversificado, organizado num biofilme. A enorme quantidade de ar passando pelo filtro garante sua constante alimentação com novas espécies (SOCCOL *et al.*, 2003). Nos biofiltros o gás de entrada não é esterilizado, sendo filtrado somente com o objetivo de evitar o entupimento, que ocorreria pela retenção de partículas mais grosseiras no leito. Neste sentido, estima-se que a predominância dos microrganismos de interesse seja consequência da concorrência pelos nutrientes (BOHN, 1993).

A comunidade dos sistemas pode incluir bactérias, fungos, protozoários e invertebrados (SOCCOL *et al.*, 2003). A sobreposição entre os grupos depende do contaminante; contudo, é possível observar que a maioria são bactérias e fungos (SOARES, 2006).

2.7.3.7 Aclimação

Comumente se observa que microrganismos expostos a novos substratos podem exigir um período de aclimação antes de começarem uma degradação vigorosa do poluente (DEVINNY *et al.*, 1999).

2.7.3.8 Produção de biossurfactantes

Surfactantes microbianos, ou biossurfactantes são metabólitos microbianos de superfície ativa, que apresentam moléculas com porções hidrofílicas e hidrofóbicas que tendem a se distribuir nas interfaces entre as fases fluídas com diferentes graus de polaridade (óleo/água e água/óleo). Estas propriedades promovem a redução da tensão superficial e interfacial, conferindo a capacidade de detergência, emulsificação, lubrificação, solubilização e dispersão de fases (DESAI; BANAT, 1997).

Atualmente os biossurfactantes constituem uma importante categoria de tensoativos. Eles apresentam biodegradabilidade, baixa toxicidade, eficiência em faixas amplas de pH e de temperatura, além de poderem ser obtidos a partir de materiais baratos e renováveis (OLIVEIRA, 2005).

Uma das principais funções dos biossurfactantes é tornar substâncias imiscíveis em água, como os hidrocarbonetos, disponíveis para o metabolismo microbiano.

2.7.3.9 Temperatura

A temperatura influencia o crescimento microbiano através dos seus efeitos sobre a atividade enzimática e os vários processos metabólicos. Os microrganismos aeróbios normalmente presentes nos biofiltros são mesófilos, assim, a temperatura deveria ser mantida entre 20 e 40 °C, com um valor ótimo de 35 °C para os mais comuns. Embora a microflora resistente seja capaz de se adaptar até 50 °C, o ideal por questões econômicas seria manter a temperatura do biofiltro sempre abaixo de 45 °C (CONVERTI; ZILLI, 1999).

2.7.3.10 pH

O efeito do pH sobre os sistemas biológicos é o resultado indireto de sua ação sobre a velocidade das reações enzimáticas, que diminui fortemente do valor ótimo. Na biofiltração, assim como na maioria dos processos aeróbios, a atividade é geralmente máxima dentro do intervalo de pH que vai de 5 até 9, com valores ótimos entre 6 e 8 (CONVERTI; ZILLI, 1999).

2.7.3.11 Umidade

O adequado funcionamento de um biofiltro depende do conteúdo de umidade do leito. O teor de umidade é parâmetro importante, uma vez que está relacionado com a atividade microbiana e a capacidade tamponante do meio. O valor ótimo de umidade num biofiltro varia de 40 a 60% em peso, dependendo do tipo de material (OTTENGRAF *et al.*, 1986).

Segundo Converti *et al.* (1999), a falta da umidade provoca no leito do biofiltro os seguintes problemas:

- diminuição da atividade microbiana;
- formação de canais preferenciais no interior do leito;
- contração do leito com conseqüente obstruções e aumento dos gastos energéticos.

Da mesma forma que a falta de umidade acarreta problemas, o excesso de umidade provoca outros:

- oclusão dos poros;
- redução do tempo de residência e eficiência do sistema;
- aparecimento de zonas anaeróbias e formação de produtos com cheiro desagradável;
- redução da fronteira ou interface gás-líquido e problemas na transferência de oxigênio;
- redução da drenagem de compostos presentes do biofiltro e;
- formação de compostos ácidos e concentrados que cumpre eliminar.

Para os leitos orgânicos, a umidade na faixa de 50 – 60% em base seca garante bom desempenho ao biofiltro (CONVERTI; ZILLI, 1999).

2.7.3.12 Nutrientes

Os nutrientes mais importantes para manutenção da atividade microbiana são: carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e oligoelementos (minerais/vitaminas). Normalmente o contaminante é a fonte de carbono disponível para o biofilme, enquanto os demais nutrientes são fornecidos através de soluções minerais aspergidas no filtro (SOARES, 2006).

2.7.3.13 Características do contaminante

Para a remoção dos compostos facilmente biodegradáveis, os microrganismos são geralmente presentes no material filtrante, enquanto para os mais recalcitrantes são necessários inoculação e enriquecimento com microrganismos selecionados (CONVERTI; ZILLI, 1999).

Hidrocarbonetos podem ser contaminantes do ambiente com potencial para serem biodegradados; no entanto, a eficiência deste processo pode ser reduzida se as condições químicas e físicas não forem favoráveis a sobrevivência e a atividade dos microrganismos degradadores. A possibilidade de utilização integral de determinadas vias bioquímicas permite a algumas bactérias crescerem utilizando hidrocarbonetos como única fonte de carbono e energia para o seu crescimento, resultando na degradação destes compostos e na sua eliminação do ambiente (JAQUES, 2006) .

2.7.3.14 Alimentação contínua ou intermitente

Uma das preocupações quanto à utilização industrial de biofiltros é a manutenção da sua estabilidade mesmo após paradas de processo, como as ocasionadas durante férias, finais de semanas e feriados. Diferentes pesquisas têm demonstrado o retorno da eficiência do sistema logo após a retomada do processo (JANG, HIRAY e SHODA, 2006).

Nestes, o que tem variado é o tempo de re-aclimação, que é dependente do tipo de contaminante, da população microbiana e da carga fornecida (SOARES, 2006).

2.7.3.15 Tempo de residência do gás

O tempo de residência dos gases dentro do biofiltro é dependente do material suporte. Em geral, torna-se necessário que os compostos contidos na corrente gasosa sejam identificados e quantificados. Apesar de variável, o tempo de residência mínimo é de 30s (LISBOA; SCHIRMER, 2007).

2.7.3.16 Vantagens e desvantagens da biofiltração

A biofiltração oferece muitas vantagens econômicas e ambientais sobre as tecnologias convencionais.

Vantagens:

- o tratamento é realizado a temperaturas ambientes, não gera óxidos de nitrogênio;
- os poluentes são convertidos a materiais não tóxicos como dióxido de carbono e água;
- a alta eficiência e facilidade de operação e manutenção;
- os baixos custos operacionais;
- a necessidade de poucos suplementos de nutrientes.

Desvantagens:

- altas concentrações de poluente podem exigir uma quantidade de energia adicional;
- adaptação lenta à variação na concentração dos gases, pois os micro-organismos podem estar sujeitos a cargas tóxicas;
- grande requerimento de área;
- pouco conhecido e difundido industrialmente no Brasil.

O processo de biofiltração ainda não é bem compreendido, e projetos de biofiltros comerciais são empíricos, baseados em experiências adquiridas em campos experimentais. Períodos de start-up levam atualmente dias a meses, dependendo da taxa de crescimento microbiano. Longos períodos de start-up podem adicionar custos de instalação e operação, (SCHWARZ *et. al* 2001).

2.8 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Compostos orgânicos voláteis, ou COV, constituem uma importante classe de poluentes do ar, comumente encontrados na atmosfera no solo de todos os centros urbanos industriais. Há centenas de compostos que entram na categoria dos COV e a situação é ainda mais complicada por diferentes definições e nomenclaturas. Estritamente falando, o termo refere-se aos compostos orgânicos que estão presentes na atmosfera (gases); em condições

normais de temperatura e pressão seriam líquidos ou sólidos. Um composto orgânico volátil é, por definição, um composto orgânico cuja pressão de vapor a 20°C é inferior a 760 torr (101,3 kPa) e superior a 1 torr (0,13 kPa) (DERWENT,1995).

A crescente presença de compostos orgânicos voláteis na atmosfera tem sido um dos consideráveis problemas ambientais atuais, tais como o esgotamento da camada de ozônio e o efeito de estufa causado pelos COV (WU *et al.* 2006).

Segundo Assunção (2003), a importância de controlar as emissões dos COV se deve ao fato de eles serem os principais componentes das reações químicas e físicas na atmosfera que formam o ozônio e outros oxidantes fotoquímicos, causando o chamado *smog* fotoquímico.

Os COV são emitidos de uma vasta gama de indústrias tais como química, petroquímica, farmacêutica, transformação de alimentos, fábricas de celulose e papel, impressão a cores, trabalhos com pinturas (RENE, 2005).

Também são fontes das emissões de COV: respiros de tanques de armazenamento, processos de arejamento de navios e vazamentos de tubulações e equipamentos (KHAN; GHOSHAL, 2000).

Do ponto de vista ambiental, é necessário limitar e controlar as emissões de vapores porque essas afetam as mudanças climáticas, o crescimento das plantas e a saúde humana e animal (KHAN; GHOSHAL, 2000).

2.9 GASOLINA

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais "leves" do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente de 4 a 12 átomos de carbono). Além dos hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220°C (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2008).

A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa. A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), etc (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2008).

A gasolina automotiva possui pontos de ebulição entre 30 e 225°C. A faixa de destilação da gasolina tem sofrido modificação com a evolução da indústria petrolífera e dos motores de combustão interna. No Brasil, tipicamente, ela varia de 30 a 220°C.

Diversos hidrocarbonetos como o benzeno são cancerígenos e mutagênicos, não havendo uma concentração ambiente totalmente segura. (CETESB, 2008).

Os componentes da gasolina apresentam diferentes graus de toxicidade. Os mais tóxicos, segundo a ACGIH, são o 1,3- butadieno e o benzeno, que são cancerígenos. O n-hexano, tolueno e xileno causam irritação e têm efeitos críticos sobre o sistema nervoso central (SNC), e o n-butano provoca narcose. Seus teores na fase vapor devem ser bem controlados, pois, devido a sua volatilidade relativa, tendem a estar mais concentrados no vapor do que na fase líquida (SOUZA, 2004).

A gasolina é um produto complexo, cuja composição depende do petróleo de origem, dos processos de refino ou petroquímicos e das especificações de desempenho. Em sua composição há componentes de volatilidades diferentes, cobrindo toda a sua faixa de destilação. Durante a produção, estocagem, transporte e distribuição ocorre emissão da fração volátil, constituída, principalmente, por componentes de baixo ponto de ebulição (CONCAWE, 2000b apud SOUZA, 2004).

A gasolina comercializada no Brasil é adicionada de 25% (v) de álcool etílico. Esta gasolina é chamada de gasolina C e a básica, sem etanol, de gasolina A. As finalidades da adição do etanol são: reduzir a emissão de poluentes

atmosféricos, diminuir a importação de petróleo pelo país e atuar como antidetonante, ou seja, prevenir uma pré-ignição do combustível (SOARES, 2006).

Nos Estados Unidos o etanol também é largamente usado, sendo o teor máximo permitido de 10% (v). Na Europa, devido à sua baixa disponibilidade, o teor máximo permitido é de 5% (v) (SOUZA, 2004).

A recuperação e o tratamento dos vapores de gasolina diminuem os riscos ao meio ambiente e a todos aqueles que, de alguma forma, estão expostos a sistemas que produzem, armazenam ou comercializam este combustível (SOARES, 2006).

2.10 ETANOL

O etanol é produzido, principalmente, a partir de fontes renováveis, por meio da conversão de açúcares (cana-de-açúcar, beterraba, uvas etc.) ou de carboidratos (milho, trigo, batata, mandioca etc.). No Brasil, o combustível é proveniente, exclusivamente, de cana-de-açúcar. Com os avanços observados na área de biotecnologia, é provável que, em menos de uma década, seja possível produzir etanol, em escala comercial e a custos competitivos, a partir de materiais que contêm celulose e hemi-celulose, como o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, trazendo substancial aumento à produtividade (SZWARC, 2009).

A experiência brasileira com a utilização do etanol combustível como aditivo à gasolina remonta à década de 1920. Porém, foi somente a partir de 1931 que o combustível produzido a partir da cana-de-açúcar passou a ser oficialmente adicionado à gasolina, então importada. Apesar dessas iniciativas iniciais, entretanto, foi apenas em 1975, com o lançamento do Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL, que o Governo criou as condições necessárias para que o setor sucro-alcooleiro brasileiro se tornasse, três décadas mais tarde, um dos mais modernos do mundo, tendo alcançado significativos resultados tanto ambientais quanto econômicos. Nos últimos 30 anos, o uso do álcool, em substituição à gasolina, promoveu uma economia de mais de um bilhão de barris equivalentes de petróleo, o que corresponde a cerca de 22 meses da produção atual de petróleo no Brasil. Nos últimos oito anos, o uso do etanol propiciou economia na importação de petróleo que se

elevou a US\$ 61 bilhões, aproximadamente o total da dívida externa pública do Brasil (Ministério das Relações Exteriores, 2010).

A adição de 25% de álcool anidro à gasolina no país, o incentivo ao crescimento da frota de automóveis com tecnologia bi-combustível, bem como os acordos e expectativas de negociações bilaterais para exportação de álcool e açúcar dão as garantias de retorno aos investimentos do setor, à qual se somam às medidas estaduais de isenção fiscal para a instalação de novas usinas, anunciadas pelos estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul e Maranhão (RODRIGUES e ORTIZ, 2006).

Este combustível é de extrema importância, pois diminui a dependência dos combustíveis fósseis, atenuando a dependência econômica, já que, atualmente, existe a tecnologia desenvolvida de motores a explosão que queimam este combustível puro, o álcool hidratado.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O sistema de biofiltração utilizado foi montado baseado em experimento anteriormente desenvolvido no Laboratório de Processos Biotecnológicos – UFPR, por Soares (2006), conforme descrito a seguir.

3.1 SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO

Os sistemas de biofiltração foram montados em escala de bancada, na Divisão de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da UFPR. As colunas seguem a configuração do fermentador sólido tipo Colunas de Raimbault, adaptado às necessidades da pesquisa por Soares, 2006. As colunas são de vidro, com 6,6 cm de diâmetro interno, 20 cm de altura de leito e volume de 680 mL, arranjadas em série, acopladas no topo de um frasco tipo kitassato de 250mL. Cada coluna é fechada com uma tampa de vidro conectada a um septo de silicone para amostragem de gases.

A pesquisa foi conduzida em dois sistemas de biofiltros, submetidos às mesmas condições, operando em paralelo. O sistema 1 operou com 4 colunas montadas em série e o sistema 2 com 3 colunas também montadas em série, no período do Experimento I. Dessa forma o sistema 1 apresentou volume total de leito de 2,72L e o sistema 2 totalizou 2,04 L.

Já no Experimento II, foi adicionada uma quarta coluna ao sistema de biofiltração 2, sendo assim os dois sistemas de biofiltração ficaram com o mesmo volume total de leito de 2,72L.

Para todos os dois experimentos o material suporte foi o mesmo, descrito no item 3.4.

A Figura 12 apresenta uma gravura do sistema utilizado.



FIGURA 12 - UMA DAS COLUNAS DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO

Uma coluna de carvão ativado foi utilizada na saída dos sistemas de biofiltração apenas como uma medida de segurança; os compostos orgânicos voláteis que não são degradados pelo biofiltro são adsorvidos pelo carvão ativado e não liberados no ambiente do laboratório. Os resultados desta coluna não foram incluídos nos cálculos de performance dos filtros.

A biofiltração foi realizada durante 190 dias num sistema de biofiltração montado conforme figura 14.

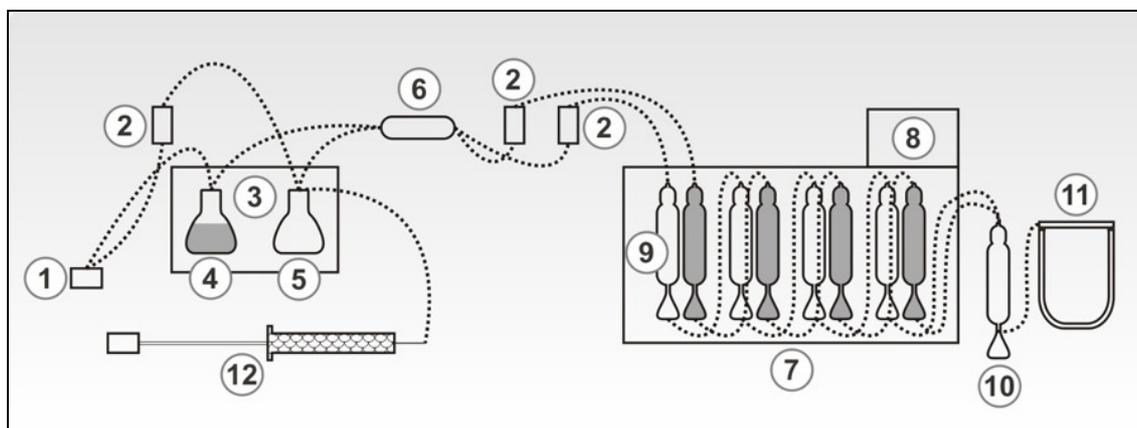


FIGURA 13 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO: 1- COMPRESSOR; 2-ROTÂMETROS; 3-BANHO-MARIA 30º; 4-FRASCO COM ÁGUA; 5-FRASCO COM COMBUSTÍVEL; 6-DISTRIBUIDOR; 7-BANHO-MARIA 30º; 8-COLUNAS; 9- COLUNA DE CARVÃO; 10-CONTROLE DE PRESSÃO; 12-BOMBA SERINGA

O fluxo de ar foi gerado por um compressor e filtrado para retenção de óleo e poeira, entrando no sistema através de duas linhas paralelas: uma

para umidificação e outra para promover a volatilização e o arraste dos vapores da gasolina.

A figura 14 apresenta a fotografia dos dois sistemas de biofiltração completos, desde a fonte de ar (1-compressor), o sistema de controle de vazão (2), o sistema de alimentação dos contaminantes (3), os banhos-maria termostatzados (4), o frasco que mistura os vapores de ar umedecido com os vapores de gasolina/etanol e depois faz a distribuição em duas linhas para dois rotômetros (5), as colunas dos sistemas (6), a coluna de carvão (7) e o sistema de controle de pressão (8).

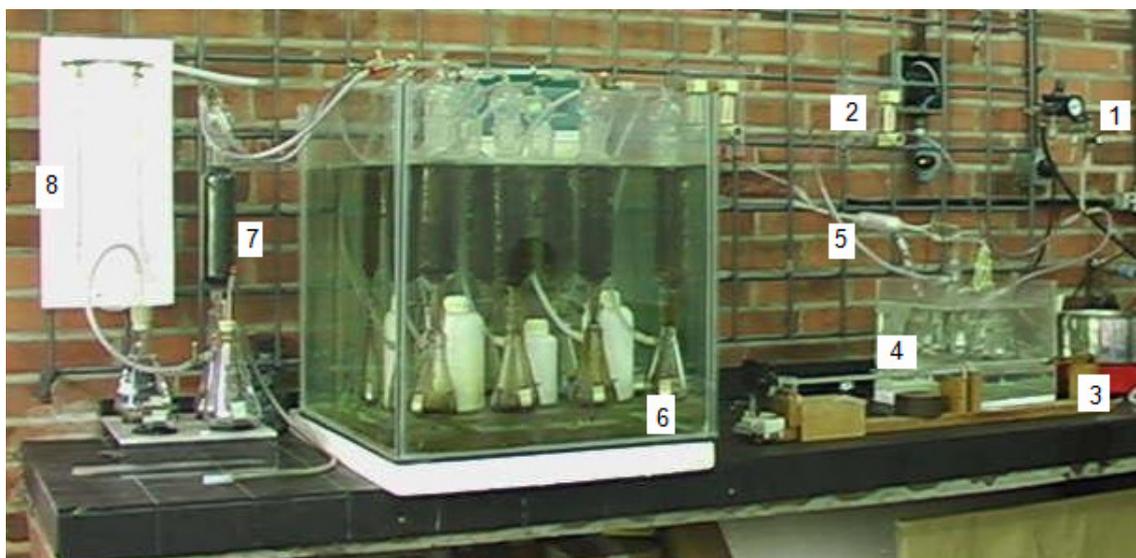


FIGURA 14 - FOTO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO: 1-COMPRESSOR, 2-ROTÔMETROS, 3-BOMBA SERINGA, 4-BANHO-MARIA 30°C, 5-DISTRIBUIDOR, 6-COLUNAS DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO, 7-COLUNA DE CARVÃO, 8-CONTROLE DE PRESSÃO DOS SISTEMAS

Para a determinação da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) no ar que alimentava os sistemas de biofiltração, amostradores com septo de silicone foram acoplados na entrada e na saída de cada unidade (coluna) de filtração. Esta estratégia possibilitou a verificação da eficiência de remoção de cada coluna além da eficiência total do processo.

Durante o Experimento I foi variada a concentração de contaminante (gasolina C) na entrada de dois sistemas de biofiltração. No Experimento II, além da variação da concentração de contaminante na entrada de dois sistemas de biofiltração, foram variadas as proporções de gasolina/etanol.

3.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DO CONTAMINANTE

A gasolina foi alimentada através de uma bomba tipo seringa, onde a quantidade de gasolina era controlada por uma placa para montagem eletrônica StepLab com microcontrolador Basic Step (Figura 15).

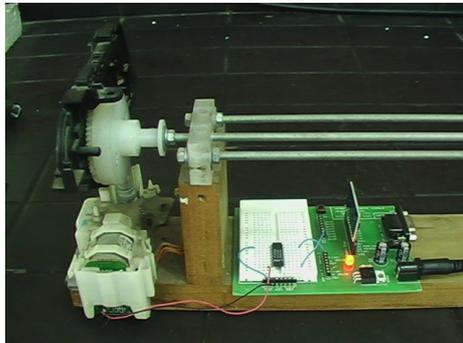


FIGURA 15 - MICROCONTROLADOR BASIC STEP

A gasolina era gotejada num frasco mantido em um banho termostático a 30°C, que recebia vazão de ar de 100 mL.min⁻¹ proveniente do compressor. O frasco de umidificação recebia a vazão de ar restante de 800 mL.min⁻¹. Os fluxos de ar úmido e de vapores de gasolina/etanol eram direcionados a um misturador e o gás homogeneizado era distribuído nas duas linhas que alimentavam os dois sistemas de biofiltros.

A Figura 16 apresenta a fotografia do sistema de alimentação dos contaminantes.

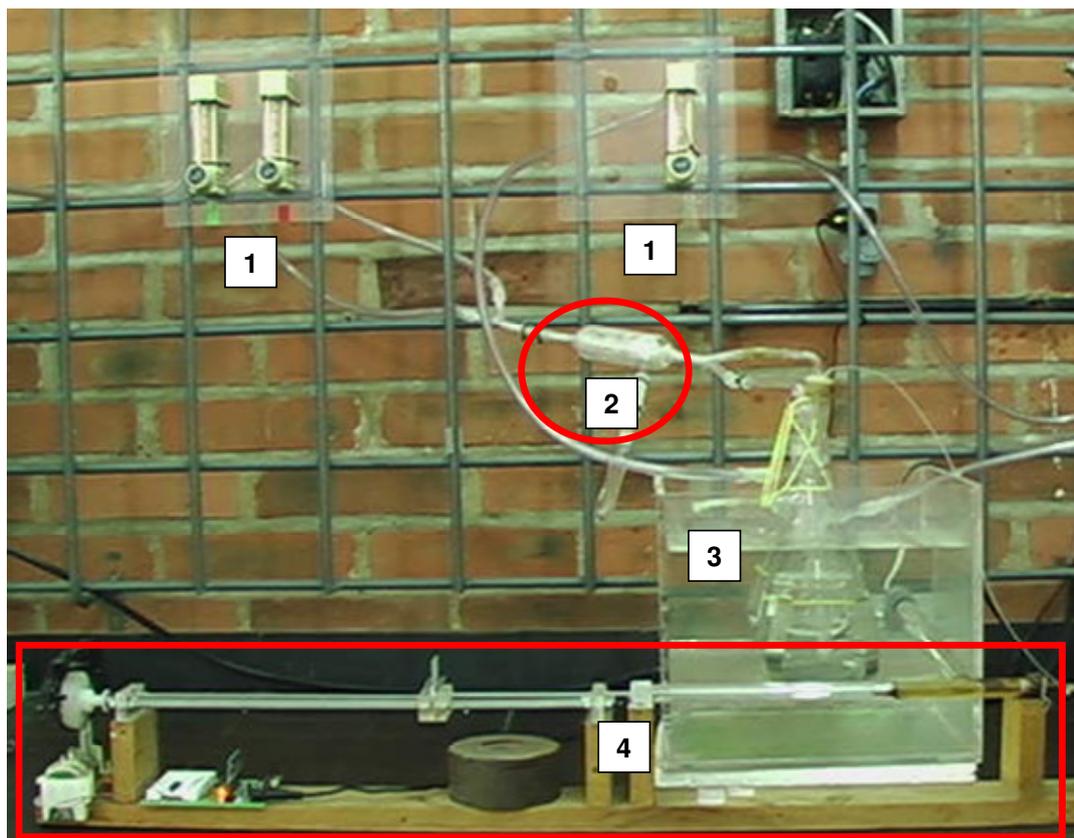


FIGURA 16 – FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO: 1-ROTÂMETROS; 2-MISTURADOR; 3-BANHO-MARIA 30°; 4-SISTEMA BOMBA SERINGA

3.3 VAZÃO E PERDA DE CARGA

Durante o Experimento I, a regulação da vazão das linhas de ar foi feito por válvulas agulha e as medições da vazão e da perda de carga do sistema foram feitos por rotâmetro e pela observação da perda de carga em manômetros diferenciais, respectivamente. Estes manômetros foram utilizados durante 140 dias, sendo formados por tubos em U preenchidos com água. Os manômetros mediam a perda de carga (mmH_2O) causada por uma restrição do diâmetro da tubulação, estando esta medição indireta da vazão baseada na equação de Bernoulli (SOARES, 2006).

Porém, devido ao excesso de tubulações e à dificuldade da regulação da vazão utilizando este manômetro, nos cinquenta dias finais os manômetros em U foram substituídos por rotâmetros.

Portanto, durante o Experimento II, o controle das vazões de ar foi realizado por três rotâmetros. Um rotâmetro foi utilizado na entrada do frasco

que recebe a gasolina e os outros dois rotômetros foram dispostos nas duas entradas dos dois sistemas de biofiltração.

A vazão total foi de $900 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($450 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para cada sistema de biofiltração), resultando em 6 min de tempo de retenção do contaminante no sistema 1 (com 4 colunas) e 4,5 min no sistema 2 (com 3 colunas).

3.4 MATERIAIS SUPORTES PARA OS BIOFILTROS

A escolha do material filtrante foi baseada em trabalhos desenvolvidos anteriormente por Soares (2006) que mostraram alta eficiência de biofiltros tratando vapores de gasolina. Também foram realizados testes para caracterizar esses materiais, e mostraram que eles têm interessantes características físico-químicas para o processo biofiltração.

O suporte das colunas era constituído por composto, fornecido pela empresa Tibagi Sistemas Ambientais Ltda, e por raspa de borracha de pneu fornecido pela empresa ECIJA-Rubber solutions, na proporção de 2:1 (em volume). Os dois suportes foram peneirados para separação de partículas maiores, escolhendo partículas entre 2,8 – 4,2mm (SOARES, 2006).

3.4.1 Composto

O composto é formado por matéria orgânica obtida através da transformação (decomposição biológica) de restos orgânicos (sobres de frutas, verduras, dejetos de animais, etc) pela ação microbiana do solo.

A empresa que forneceu o material aplica a Tecnologia Kneer® de compostagem acelerada para resíduos orgânicos, tais como lodos de estações de tratamento de esgotos, fração orgânica do lixo urbano e podas de árvore.

O composto tem uma grande quantidade e diversidade de microorganismos.

3.4.2 Raspas de Pneu

Esse material consiste em um produto proveniente do processo de recauchutagem, que são transformados e revendidos para empresas que

aplicam asfalto e para fábricas de pneus que os utilizarão como parte no composto de novos pneus.

O pneu granulado tem uma grande capacidade de adsorção, auxilia no controle da perda de carga, evita a compactação do composto e pode ser também uma medida para atenuar o impacto ambiental causado por esse material.

3.5 OBTENÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

As amostras de gasolina C, utilizada no Experimento I foram cedidas pelo Lacaut - Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos. A gasolina A e o álcool anidro utilizados no Experimento II foram cedidos pela REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas. As amostras utilizadas foram únicas e armazenadas em frasco âmbar durante todo o experimento, para evitar fotodegradação dos componentes.

3.6 CONTROLES

3.6.1 pH

A cada 15 dias o pH dos filtros foi analisado através de fitas analíticas (tiras indicadoras de pH da marca Merck), pela análise do percolado resultante da umidificação das unidades com solução mineral, que se acumulava no erlenmeyer na base das colunas de filtração.

3.6.2 Umidificação e adição de nutrientes

Os filtros foram umedecidos semanalmente com o meio Bushnell-Haas (sulfato de magnésio, $0,20 \text{ g.L}^{-1}$; cloreto de cálcio, $0,02 \text{ g.L}^{-1}$; fosfato dibásico de potássio, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$; fosfato monobásico de potássio, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$; nitrato de amônio, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e cloreto férrico $0,05 \text{ g.L}^{-1}$) (SOARES, 2006). Esse meio fornece suplementação de nitrogênio, minerais e tampona o leito. Também semanalmente foi realizada a recirculação do líquido acumulado que percola as

colunas. Essas atividades são de extrema importância, pois são responsáveis por manter o pH e a umidade do leito.

A umidificação era feita de acordo com análise visual, mas a média de adição foi de 20 mL por coluna por semana.

3.6.3 Medição da umidade nas colunas

A umidade foi medida através de uma balança determinadora de umidade por infravermelho da marca Top Ray Infrared Moisture Balance.

Ao final do Experimento I e ao final de cada teste de proporção gasolina/etanol do Experimento II, uma amostra foi retirada da parte de cima de cada coluna dos dois sistemas de biofiltração e levada a balança determinadora de umidade.

3.6.4 Atividade de água

A atividade de água (a_w) dos leitões foi avaliada utilizando o equipamento Aqualab CX-2, somente ao final de cada experimento. Por ser o mais adequado modo de acesso ao leito, uma amostra foi retirada da parte de cima de cada coluna dos dois sistemas de biofiltração.

3.7 Análise Cromatográfica e curva e calibração

3.7.1 Análise cromatográfica

A amostragem do gás, na entrada e na saída dos filtros, era feita com seringa de marca Hamilton, específica para gases, considerando sempre o volume de 200 μ L (SOARES 2006).

As detecções dos TPH foram conduzidas utilizando um cromatógrafo a gás (CG) da marca Shimadzu, modelo CG 17A, com detector de ionização de chama (FID - *flame ionization detector*). O equipamento foi equipado com coluna capilar da marca Hewlett-Packard, modelo HP – 5 (*Crosslinked 5% ME Siloxane*), de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 μ m de espessura (SOARES 2006).

As condições analíticas para a determinação foram desenvolvidas e implantadas por Soares (2006), consistindo em: o gás carreador, nitrogênio, foi usado com vazão de $1,47 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo o fluxo total de gases de $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As temperaturas do detector e do injetor foram de 300 e 225°C , respectivamente. O forno foi programado com a seguinte rampa de temperatura: inicial de 30°C , mantida por 5 min ; elevação de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir 40°C ; elevação de $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir 225°C , mantida por 2 min ; elevação de $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir 250°C , mantida por 2 min . Nessa condição o tempo de análise era de $22,4 \text{ min}$. Foi aplicado o *split* de 1:2.

3.7.2 Curva de Calibração

As curvas de calibração para gasolina C e para as diferentes proporções de gasolina/etanol foram constituídas utilizando frasco específico para amostragem e quantificação de gases (Figura 17). Este recipiente, de vidro borossilicato, tem volume calibrado em 500 mL . As extremidades foram mantidas fechadas e o combustível líquido (gasolina e/ou etanol) foi adicionado com uso de seringa (de $10 \mu\text{L}$) através do septo de silicone do frasco (SOARES, 2006).



FIGURA 17 - FRASCO AMOSTRADOR DE GASES, UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Durante o estabelecimento das curvas todo o conjunto (tubo com amostra, frasco e seringas) foi mantido em estufa a 30°C . Cada amostra tinha a temperatura equalizada por 40 min antes de ser injetada no CG. Foi tolerado um desvio de 10% entre as áreas das duplicatas de cada concentração (SOARES 2006).

3.8 CÁLCULOS DE AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DOS BIOFILTROS

3.8.1 Tempo de Retenção Total

O tempo de retenção do gás no filtro com leito vazio (*EBRT – Empty Bed Retention Time*) é uma medida relativa do tempo de residência do contaminante e é calculado por:

$$EBRT = \frac{V}{Q} \quad \text{Equação 1}$$

Onde V é o volume total do biofiltro (m³) e Q é a vazão do gás (m³.min⁻¹).

3.8.2 Carga Orgânica (OL)

A carga orgânica (OL- *organic loading ou mass loading*) é a carga de contaminante que entra no filtro, sendo calculada:

$$OL = \frac{C_{in}.Q}{V} \quad \text{Equação 2}$$

Na qual OL (g.m⁻³.h⁻¹), C_{in} é a concentração de TPH na entrada no filtro (g.m⁻³), Q é a vazão do gás (m³.h⁻¹) e V é o volume do reator (m³).

3.8.3 Eficiência de Remoção (ER)

A eficiência de remoção dos vapores contaminantes no ar (ER) é calculada por:

$$ER = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde ER (%), C_{in} e C_{out} são as concentrações em ppm_v de TPH (total petroleum hydrocarbons) na entrada e na saída do filtro, respectivamente.

3.8.4 Capacidade de Eliminação (EC)

A capacidade de eliminação (EC - *Elimination Capacity*) é a medida da remoção do contaminante por unidade de volume do leito por unidade de tempo, calculada segundo:

$$EC = \frac{Q(C_{in} - C_{out})}{V} \quad \text{Equação 4}$$

Na qual EC ($\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$), Q é a vazão de gás ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$), C_{in} é a concentração de TPH na entrada no filtro (g.m^{-3}), C_{out} é a concentração de TPH na saída (g.m^{-3}) e V é o volume do biofiltro (m^3).

3.9 Avaliação da produção de biossurfactantes – Determinação do índice de emulsificação (IE)

Foi aplicada metodologia de SOARES 2006, adaptada de COPPER e GOLDENBERG (1987), na qual: ao término dos experimentos 4 mL do percolado do biofiltro foram misturados com 4 mL de gasolina. Os tubos foram levados ao vórtex por dois minutos e colocados na estufa por 24 h a 30°C. Preparou-se um controle com meio Bushell – Haas (BH) no lugar do percolado. Os testes foram realizados em duplicata e comparados com o controle. O índice de emulsificação é dado pela fórmula:

$$IE = \frac{H_1}{H_2} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde: IE = índice de emulsificação (%).

H_1 = altura da camada emulsificada.

H_2 = altura total do líquido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão dos experimentos serão apresentados de forma separada: primeiramente serão apresentados os resultados e discussão do Experimento I (item 4.1); após serão apresentados os resultados e discussão do Experimento II (item 4.2).

4.1 EXPERIMENTO I: APLICAÇÃO DA BIOFILTRAÇÃO PARA TRATAR COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DA GASOLINA C EM CRESCENTES CONCENTRAÇÕES

4.1.1 Perda de carga

A perda de carga só foi medida no final do experimento. Para o sistema de biofiltração 1 (4 colunas) foi de 23 mm de H₂O e para o sistema 2 (3 colunas) foi de 30 mm H₂O.

A perda de carga pode ser ocasionada por vários motivos, entre eles a compactação do meio e o crescimento microbiano além da saturação da umidade.

Segundo Deshusses (1994 apud DEVINNY *et al.*, 1999), no dimensionamento de biofiltros a perda de carga deve ser considerada como parâmetro, com um valor de 0,2-10 cm de coluna d'água (máx 10cm) por metro de altura de leito. Considerando isto os resultados de perda de carga estão abaixo do limite máximo, já que para 4 colunas com altura de 20 cm a perda foi de 2,3 cm e para 3 colunas foi de 3 cm.

Souza (2007), tratando COV do setor petroquímico (gasolina comercial brasileira), utilizou uma coluna de biofiltração com 6,5 cm de diâmetro e 1 m de altura, recheada com suporte de turfa. Verificou uma perda de carga de 15 mm de H₂O no final do experimento de 140 dias. Esse resultado pode ser considerado próximo ao do biofiltro 1, cujas colunas tinham praticamente o mesmo diâmetro e altura de leito total de 80 cm.

Soares (2006), trabalhou com a mesma coluna do presente trabalho. Para suporte de composto obteve perda de carga de 11 e 13 mmH₂O pra uma coluna e para 2 colunas em série, respectivamente. Já para suporte de pneu

obteve 9 e 12 mmH₂O para uma coluna e para duas colunas em série, respectivamente, para 210 dias de biofiltração.

Observa-se que os materiais orgânicos geralmente apresentam maiores perdas de carga em relação aos inorgânicos. Segundo Converti e Zilli (1999) a combinação dos dois tipos de suporte melhoram a uniformidade da distribuição do fluxo gasoso e reduzem a perda de carga.

4.1.2 pH

O pH manteve-se constante durante todo o experimento em torno de 7 (Figura 18), valor ótimo para o crescimento microbiano.

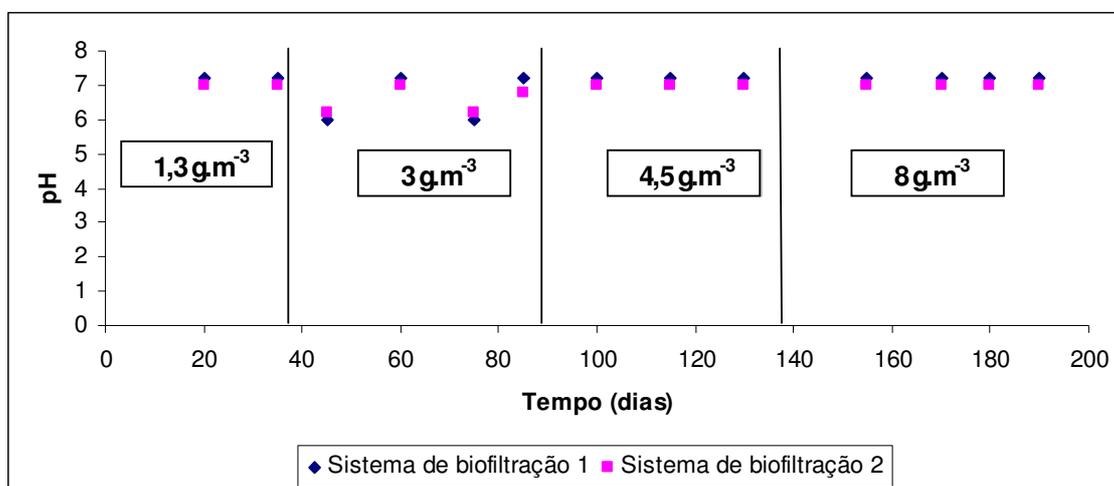


FIGURA 18 – ACOMPANHAMENTO DO PH NOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2.

O meio mineral utilizado para a umidificação do leito tinha o pH 7, a fim de manter o pH das colunas próximos a esse valor.

A pouca variação do pH do leito dos sistemas de biofiltração 1 e 2 pode indicar que houve aceptores finais de elétrons suficientes para a manutenção da respiração aeróbica durante o período de estudo, ou seja, a vazão de ar aplicada foi adequada para o presente estudo.

Caso não houvesse ar suficiente o processo entraria em anaerobiose, podendo produzir substâncias ácidas, acidificando o meio, diminuindo o pH.

4.1.3 Umidade e atividade de água

A umidade e atividade de água de cada coluna ao final do estudo são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA NO FINAL DO ESTUDO DE BIOFILTRAÇÃO DE VAPORES DA GASOLINA C

	Coluna	Umidade (%)	Atividade de Água
Biofiltro 1	1	59,1	0,973
	2	60,2	0,972
	3	52,3	0,967
	4	62	0,975
Biofiltro 2	1	61,8	0,982
	2	64,1	0,994
	3	60	0,982

A maior umidade e atividade de água no sistema de biofiltração 2 podem explicar a maior perda de carga no sistema 2, maiores do que os valores do sistema de biofiltração 1, indicando menor porosidade dos leitos.

A umidade está dentro da faixa do valor ótimo entre 40 e 60% citado por Converti e Zilli, 1999; com alguns valores acima de 60%. Tratando vapores de gasolina, Namkoong *et al.* (2003, 2004) utilizaram umidade entre 40-60% em seus suportes.

Muitos microrganismos desenvolvem-se mais rapidamente quando a atividade de água apresenta níveis no intervalo de 0,995 à 0,980. Morales *et al.* (2003) relata que valores acima de 0,97 permitem alta atividade nos biofiltros, sendo o limite mínimo de 0,66 para materiais orgânicos, como composto. Dessa forma, a *aw* encontrada confirma a possibilidade de haver condições para manter a atividade microbiana nos biofiltros.

4.1.4 Curva de Calibração do TPH (*Total petroleum hydrocarbon*)

A Gasolina C utilizada no decorrer do Experimento I continha 25% de álcool, de acordo com a ANP (2007) a qual definiu este percentual desde o dia 1º de julho de 2007, sendo que a margem de erro é de 1% para mais ou para menos.

Segundo a ANP (2005), a densidade da gasolina com concentração de álcool de 22% varia entre 0,735 e 0,765 g.cm⁻³, tendo sido adotado o valor de 0,75 g.cm⁻³ para os cálculos.

Os dados e o gráfico da curva de calibração da Gasolina C constam no Apêndice 1.

4.1.4 Carga Orgânica (OL), Eficiência de Remoção (ER) e Capacidade de Eliminação (EC)

No estudo houve alguma dificuldade em manter a concentração de entrada dos contaminantes constante, devido a dificuldades operacionais inerentes ao sistema e à característica do contaminante e do sistema de alimentação.

A gasolina apresenta uma mistura de diversos compostos com características diferentes. Como a temperatura utilizada na volatilização da gasolina era 30°C, sempre restava uma quantidade residual de gasolina que não era volatilizada.

Outro fator importante é que o sistema da bomba seringa pode, ocasionalmente, apresentar folgas que afetam o bombeamento da gasolina, na medida que o tamanho das gotas formadas na agulha influenciava bastante no volume do líquido, dispensado no erlenmeyer de volatilização.

Os gráficos das Figuras 21 e 22 apresentam as concentrações de entrada e saída de vapores de gasolina do sistema.

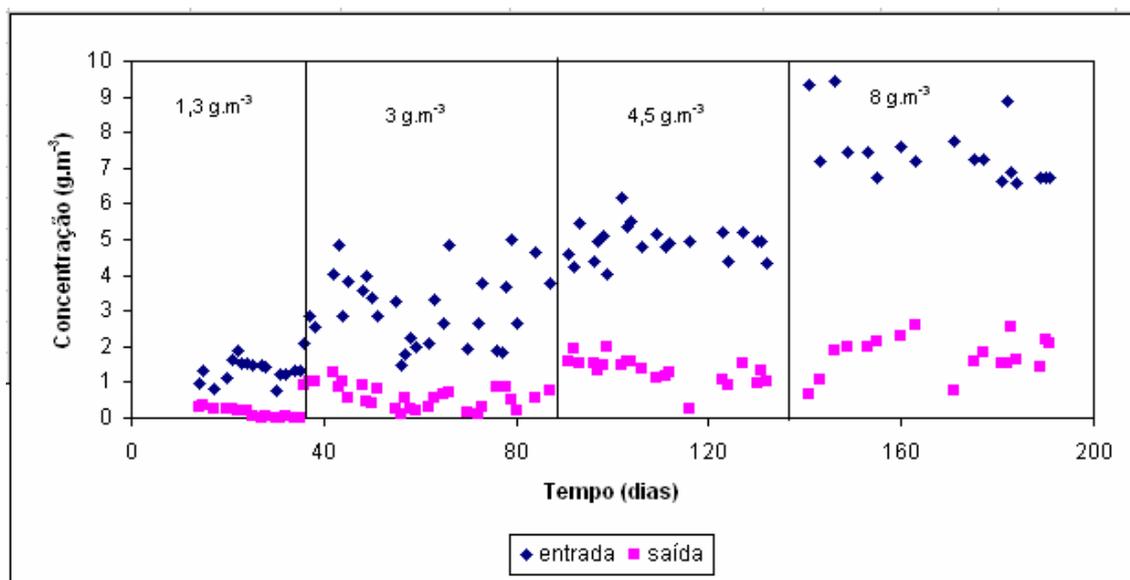


FIGURA 19 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRÔ 1.

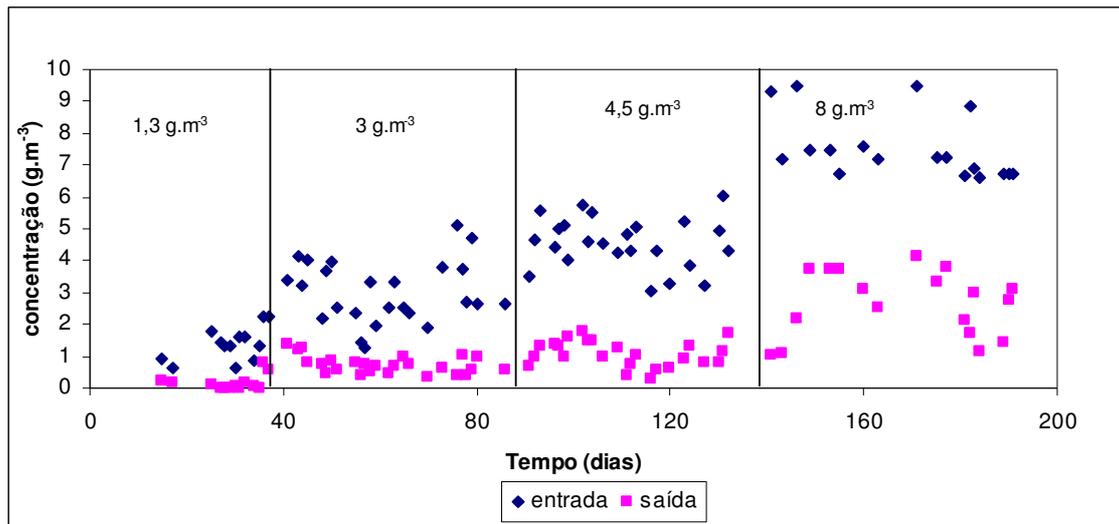


FIGURA 20 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRO 2.

Nos dois sistemas percebe-se que com o aumento da concentração de voláteis na entrada dos biofiltros há um incremento também na concentração de saída e diminuição da eficiência de remoção.

Namkoong *et al.* (2004) afirma que tempos de residência mais longos são requeridos para misturas complexas, como vapores de gasolina.

Abumazair (1998) testou o tempo de 5,1 min em seu estudo de biofiltração de BTEX. Namkoong *et al.*, (2004) utilizaram tempo de retenção de 10 min para vapores de gasolina (720 – 7800mgTPH/m³). Soares (2006) utilizou 3,4 e 6,8 min para biofiltração de vapores de gasolina em diferentes suportes, para diferentes cargas na faixa de 1,8 a 5 g/m³.

Os gráficos das Figuras 23 e 24 apresentam a eficiência de remoção dos sistemas 1 e 2 ao longo do teste para cada concentração.

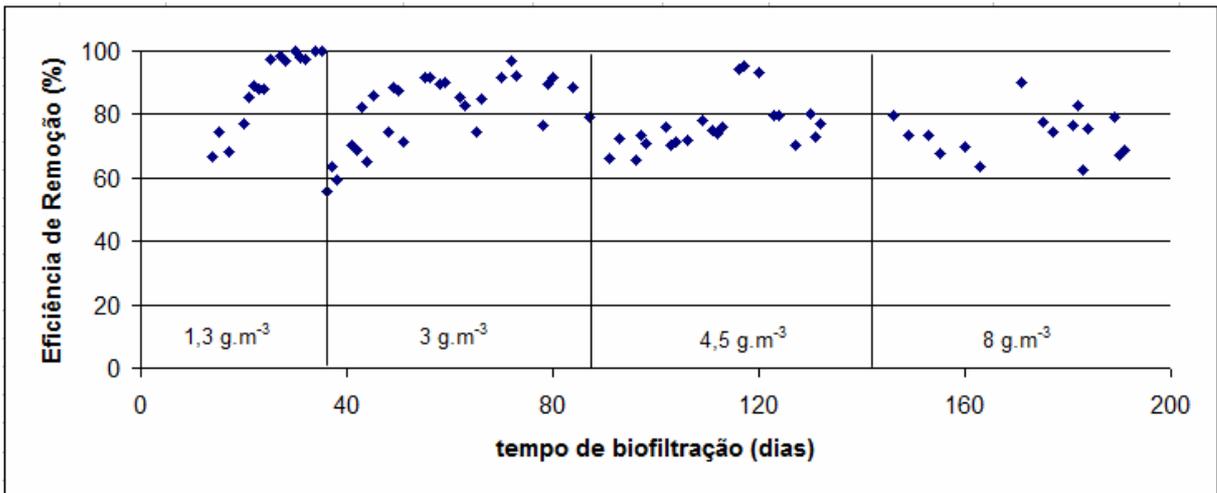


FIGURA 21 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1, MEDIDA NA SAÍDA DA QUARTA COLUNA.

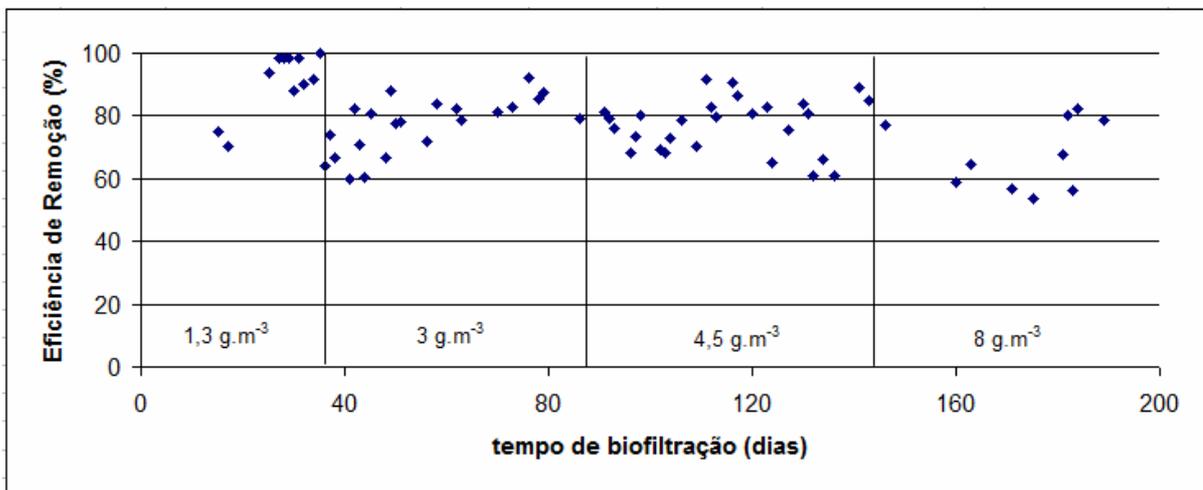


FIGURA 22 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2, MEDIDA NA SAÍDA DA TERCEIRA COLUNA.

Nas Figuras 23 e 24 observa-se que houve um tempo de aclimação de aproximadamente 25 dias. Após esse período, para uma média de concentração de entrada de $1,3 \text{ g.m}^{-3}$, a eficiência de remoção chegou a 100%.

A partir dos gráficos, observa-se que após cada aumento na concentração de entrada houve uma queda na eficiência de remoção dos biofiltros, que tendem a recuperar a eficiência de remoção com o passar do tempo. Isso deve-se a progressiva adaptação dos microrganismos às condições impostas.

Na concentração de 8 g.m^{-3} a eficiência do sistema caiu consideravelmente. Porém, após vários dias, voltou a melhorar. Provavelmente

essa concentração é alta demais para os microrganismos, exigindo um tempo maior de aclimação ou um tempo de residência maior.

Os dois sistemas de biofiltração apresentaram eficiências similares, mesmo com a presença de uma coluna de biofiltração a mais no biofiltro 1.

TABELA 6 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO APROXIMADA PARA OS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2

Concentração (g.m ⁻³)	Eficiência Aproximada (%)	
	Sistema de Biofiltração 1 (4 colunas)	Sistema de Biofiltração 2 (3 colunas)
1,3	100	100
3	90	80-90
4,5	80	80
8	70-80	70-80

Mathur *et al.*, (2007), estudando biofiltração de BTEX, com um tempo de retenção de 2,3 minutos, obtiveram eficiência de 100% para concentração de 0.681 g.m⁻³. Porém para concentrações de 1,6 g.m⁻³ a eficiência foi de 60%.

Si-jin *et al.*, (2006), estudaram a degradação de até 2 g.m⁻³ de gasolina com 3 cepas isoladas e depois em conjunto. No primeiro caso obtiveram ER de 40-60%. Já para o conjunto a eficiência foi de 80%, mostrando que populações mistas são mais eficientes para a degradação dos componentes da gasolina.

Jutras *et al.* (1997) reportam ER de 90% para 2,75 g TPH.m⁻³; WRIGHT *et al.* (1997) mencionam o tratamento de vapores de gasolina com concentrações entre 0,3 - 2,7 g.m⁻³ com ER de 80-100%, sendo o valor máximo atingido no final de um ano de operação com carga de contaminante de 0,4 g.m⁻³.

Namkoong *et al.* (2003) obtiveram ER em torno de 80% de TPH durante o estudo, com concentrações que variaram de 50 a 7800 mg.m⁻³, com um tempo de retenção de 10 minutos.

Em estudo tratando vapores de gasolina A e C, Soares (2006) relata eficiências de 90 a 100%, com um tempo de retenção de 6,8 min, para uma concentração de 2 g.m⁻³ utilizando um biofiltro de composto e um de pneu. Em unidades operando com entrada vapores de gasolina maiores do que 4 g.m⁻³, a

biofiltração dos vapores de gasolina C ocorreu mais facilmente do que de gasolina A.

Os resultados de Wright *et al.* (1997), Namkoong *et al.*, (2003) e Soares (2006) assemelham-se aos do presente estudo.

Soares (2006) relata que o aumento da carga de contaminante desestabilizou inicialmente os biofiltros de composto; entretanto, ao final do experimento eles já apresentavam a mesma ER atingida com a menor carga.

O estudo de Rene *et al.* (2005) com biofiltração de vapores de tolueno também mostrou uma queda de remoção significativa quando a concentração de entrada foi aumentada. Após a diminuição da concentração a eficiência de remoção aumentou novamente.

Esses fatos confirmam que concentrações maiores ainda podem ser testadas.

A eficiência de remoção de cada coluna também foi analisada. A Tabela 7 apresenta os dados de ER nas colunas do sistema 1 e a Tabela 8 do sistema 2. Estes dados são variáveis, mas demonstram que a degradação é parcial em cada coluna e a boa eficiência final é devida ao somatório dessas eficiências.

TABELA 7: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DAS COLUNAS DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
3	57	50	20	32	88
4	84	2	75	33	97
5	74	25	29	88	98
6	51	20	39	26	82
7	26	30	31	27	74
9	71	20	17	83	97
11	24	23	73	29	89
12	46	48	25	30	85
13	43	43	35	32	86
14	56	17	10	15	72
15	45	23	24	12	72
16	43	12	18	36	74
17	36	28	41	24	80
18	34	52	13	28	80
19	42	39	28	35	84
22	37	20	34	19	74
23	22	31	11	27	65

TABELA 8: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DAS COLUNAS DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)				
semanas	C1	C2	C3	TOTAL
3	58	58	31	94
6	45	31	35	83
7	38	35	42	78
8	51	29	61	88
10	33	53	76	90
12	23	44	90	95
14	32	48	49	77
17	38	55	71	92
19	35	39	66	84
21	44	21	65	81
23	41	11	28	59

Observa-se que as primeiras colunas apresentam maior eficiência de remoção. Isso é devido provavelmente a maior concentração de aceptores finais de elétrons disponíveis, pois há mais oxigênio no ar de entrada.

Como a remoção ocorre em todas as colunas pode-se deduzir que o acréscimo destas levariam a um aumento da ER, pois dessa forma há uma maior quantidade de suporte e maior superfície para crescimento dos microrganismos. Poderia-se estudar este fator, avaliando qual seria o efeito do acréscimo de uma coluna na capacidade de eliminação.

Considerando o fato da perda de carga ser maior no sistema de biofiltração 2, então isso explicaria o porquê da eficiência do sistema 1 ser parecido com o do sistema 2, mesmo com uma coluna a menos.

Os cromatogramas das Figuras 25 a 28 mostram o perfil de degradação da gasolina no sistema de biofiltração 1 ao longo do tempo. Cada figura é representativa de uma concentração estudada. Assim, verifica-se que o último gráfico do dia 30 não apresenta picos (ER = 100%), enquanto o último gráfico do dia 163 possui vários picos (ER = 65%).

Constata-se redução sensível e progressiva em cada coluna, o que demonstra que a degradação da gasolina ocorreu em todas as colunas.

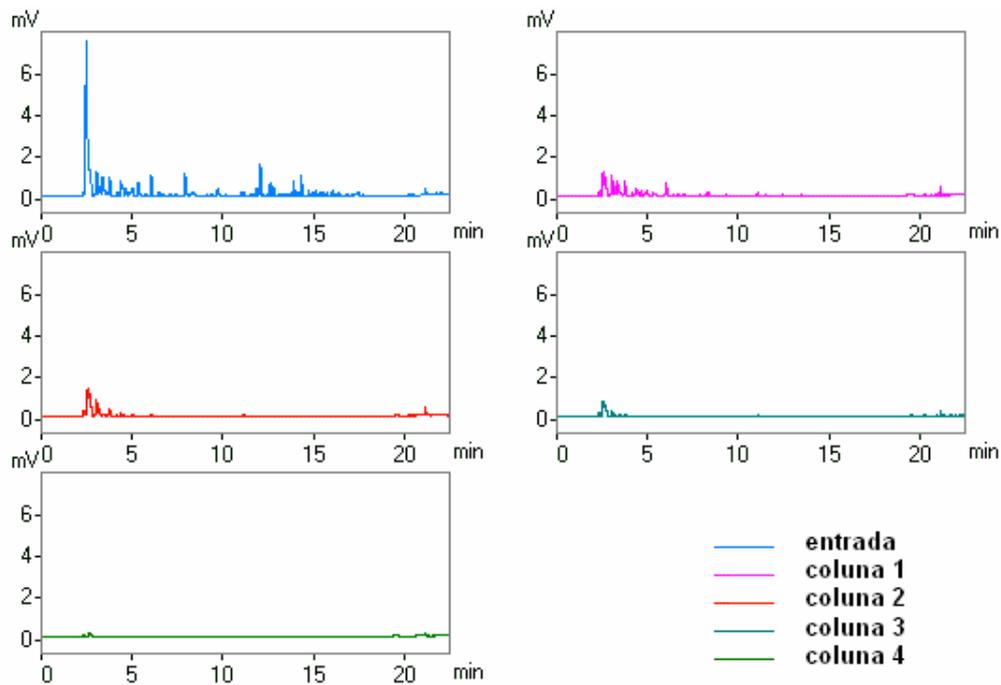


FIGURA 23 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE BIOFILTRAÇÃO NO DIA 30 DE OPERAÇÃO, NO BIOFILTRO 1, COM UMA CARGA APLICADA DE $1,3\text{g}/\text{m}^3$.

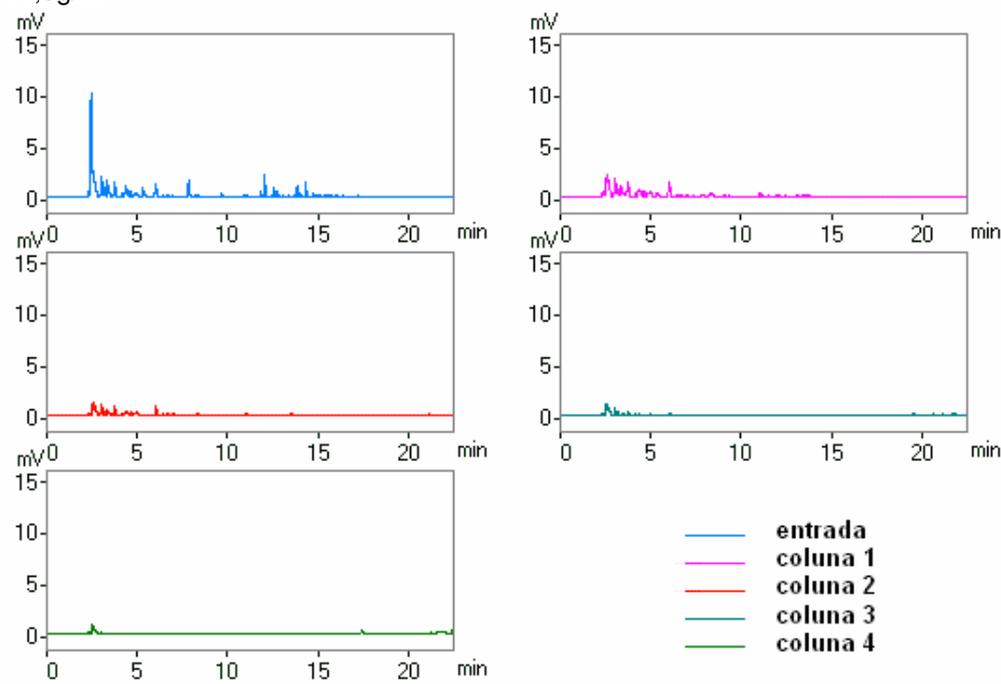


FIGURA 24 – CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE BIOFILTRAÇÃO NO DIA 80 DE OPERAÇÃO, NO BIOFILTRO 1, COM UMA CARGA APLICADA DE $3\text{g}/\text{m}^3$.

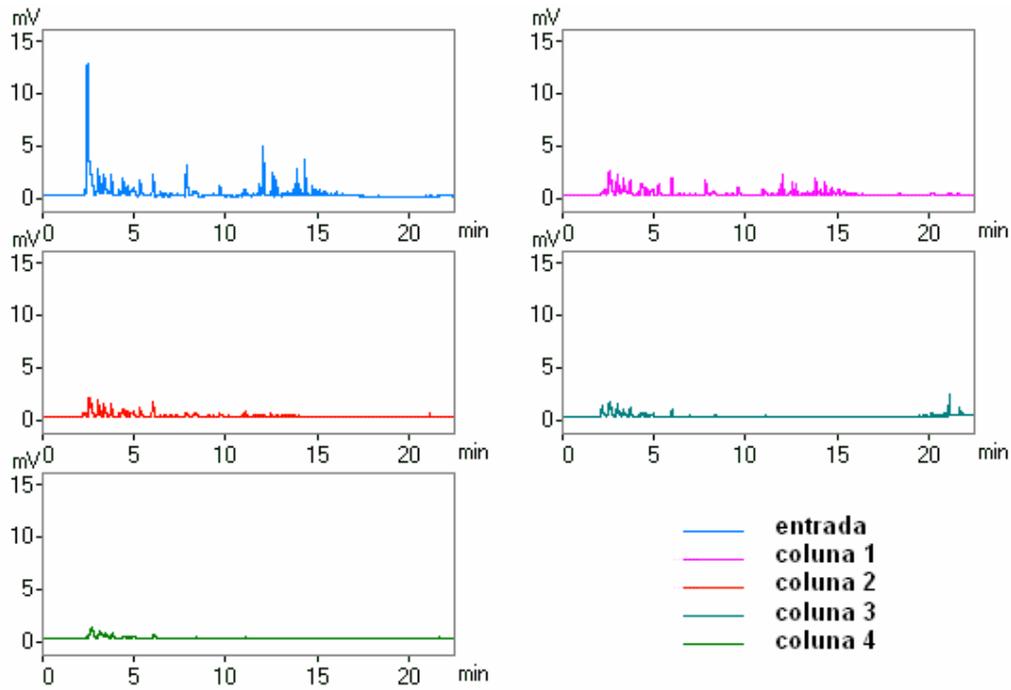


FIGURA 25 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE BIOFILTRAÇÃO NO DIA 112 DE OPERAÇÃO, NO BIOFILTRO 1, COM UMA CARGA APLICADA DE 4,5G/M³.

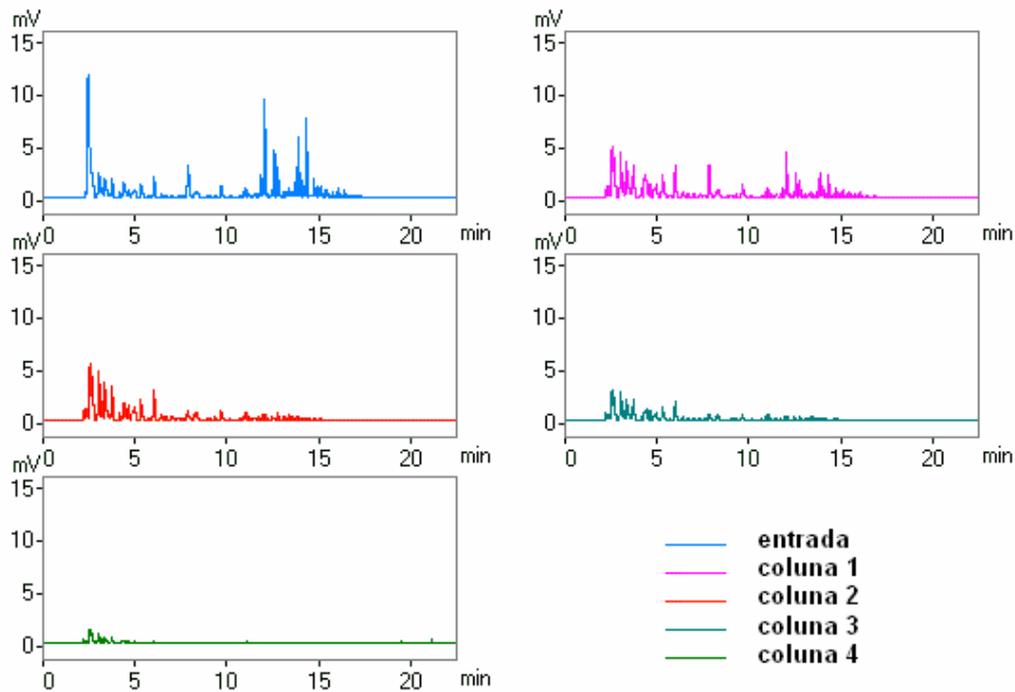


FIGURA 26 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE BIOFILTRAÇÃO NO DIA 163 DE OPERAÇÃO, NO BIOFILTRO 1, COM UMA CARGA APLICADA DE 8g/m³.

A carga orgânica (OL) foi calculada para cada concentração média (tabela 9). O biofiltro 2 recebeu mais contaminante por volume total de leite, já que tinha uma coluna a menos.

O biofiltro 1, montado com 4 colunas apresentava volume total de 2720 L e o biofiltro 2, montado com 3 colunas, apresentava volume total de 2040 L.

TABELA 9: CARGA ORGÂNICA DOS SISTEMAS 1 E 2

Concentração (g.m ⁻³)	Carga Orgânica (g.m ⁻³ .h ⁻¹)	
	Sistema de Biofiltração 1	Sistema de Biofiltração 2
1,3	12,9	17,2
3	29,8	39,7
4,5	44,7	59,6
8	79,4	105,9

A capacidade de eliminação dos sistemas (tabela 10) foi calculada para cada concentração com base no maior valor da eficiência de remoção média aproximada.

TABELA 10: CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO DOS SISTEMAS (EC)

Concentração (g.m ⁻³)	Capacidade de Eliminação (g.m ⁻³ .h ⁻¹)	
	Sistema de Biofiltração 1	Sistema de Biofiltração 2
1,3	12,9	17,2
3	28,2	37,5
4,5	35,7	47,6
8	56,3	64,6

A capacidade de eliminação foi maior para o sistema 2 devido a configuração com apenas 3 colunas, mas teve eficiência próxima ao sistema 1 ou seja, com um volume menor consegue praticamente a mesma remoção de gasolina.

Os dados obtidos no estudo para a concentração de 3 g.m⁻³ assemelham-se aos obtidos no estudo de SOARES 2006:

- Obteve a melhor EC do sistema tratando vapores de gasolina A em biofiltro de borracha em série: $32,8 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, sendo a OL de $34,2 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ e a ER de 96%.
- Para a gasolina C as melhores EC foram de 26,5 e $30,8 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ para composto e pneu em série, respectivamente. Sendo OL de $31 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ e ER de 85 e 99% respectivamente.

Alvarez-Hornos *et al.* (2007), estudando biofiltração de vapores de etilbenzeno com suporte de turfa, obtiveram uma capacidade de eliminação máxima de $45 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ para uma carga orgânica de $55 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$. Similar aos dados do presente trabalho.

Torkian *et al.* (2003), estudando a biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos em um biofiltro sob as seguintes condições: tratando tolueno e xileno com taxas orgânicas de 78 e $80 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, respectivamente. A capacidade de eliminação foi de $73 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ para ambos contaminantes.

Para biofiltração de gasolina, WRIGHT *et al.* (1997 apud SOARES, 2006) obtiveram EC $24 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, para a OL de $40 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ mas ER 80%.

Também estudando a gasolina, LESON; SMITH (1997 apud SOARES, 2006) obtiveram EC de $34 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ para a OL de $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, com ER (estimada) 60%.

4.1.5 Análise da produção de biossurfactantes e determinação do índice de emulsificação

As análises de biossurfactantes foram realizadas utilizando o percolado de cada coluna. Porém, este apresenta composição variável. Algumas vezes apresentava-se muito concentrado e com coloração escura, em outras semanas estava presente em maior quantidade e mais diluído.

O fluxo ascendente diminuiu muito a formação de percolado quando comparado ao fluxo descendente, reduzindo, assim, a necessidade de umidificação.

Devido a esses fatores, não foi possível comparar os dados de cada análise quantitativamente. Os dados do índice de emulsificação (Tabela 12) não foram conclusivos. Pode-se afirmar, porém, que os microrganismos presentes nos biofiltros produziram biossurfactantes, em quantidades variadas.

TABELA 11: ÍNDICE DE EMULSIFICAÇÃO (SISTEMA 1 – AZUL; SISTEMA 2 – VERDE)

Dia	Índice de Emulsificação (%) das colunas						
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3
23	33	35	28	37	19	35	33
42	45	43	41	39	41	43	36
52	50	30	41	27	46	27	34
59	nd	36	45	43	nd	39	27
74	36	38	35	38	32	36	32
103	13	46	38	41	21	43	Nd
150	nd	33	36	35	nd	36	31

*nd – não determinado por ausência de percolado.

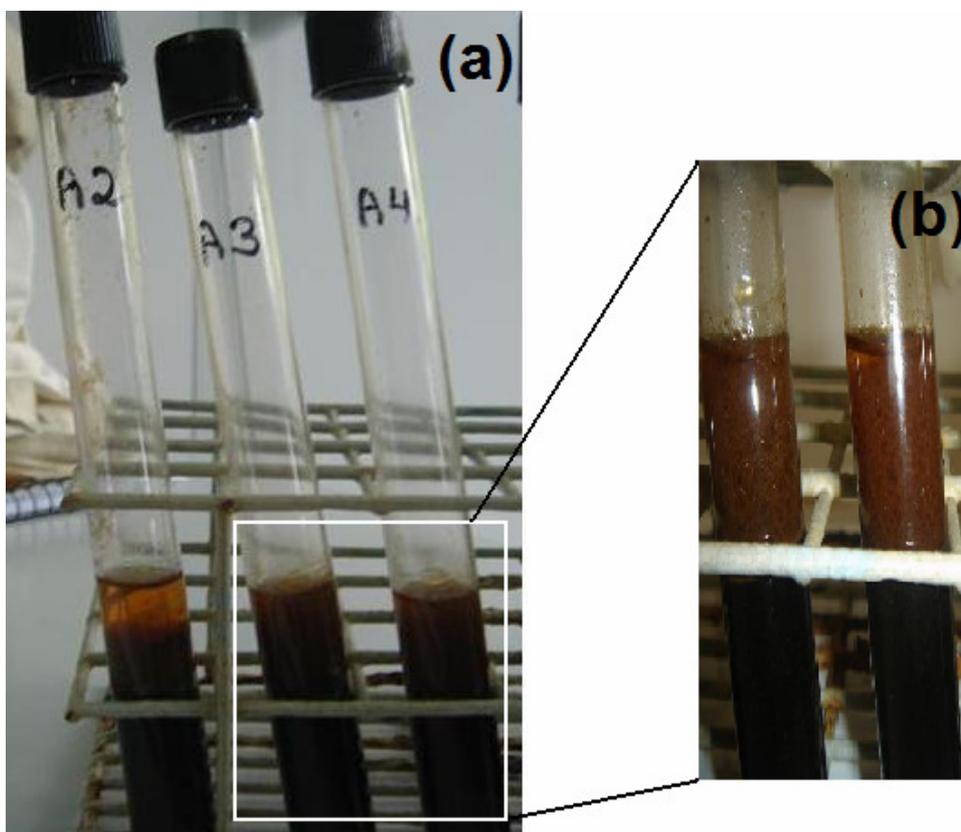


FIGURA 27 - TESTE DE ÍNDICE DE EMULSIFICAÇÃO. (A) TUBOS DA SÉRIE A. (B) DETALHE: CAMADA SUPERIOR FOI EMULSIFICADA.

A Figura 29 mostra a camada emulsificada (parte superior, marron) após a mistura de gasolina com percolado e repouso por 24h.

4.1.6 Observação da presença de nematelmintos e oligoquetas

Parte do material utilizado como suporte dos biofiltros era constituído por composto (proveniente do processo de compostagem). Este, naturalmente, apresenta ampla variedade de organismos vivos, incluindo sementes vegetais, microrganismos diversos, protozoários, vermes de tamanhos variados, minhocas, insetos, entre outros.

Devido a este fato, desde o começo do estudo observou-se a presença e proliferação de pequenos nematelmintos brancos e finos, de cerca de 0,5 a 1 cm.

Quando era feita manutenção dos biofiltros ou por algum motivo estes ficavam sem alimentação de ar por um pequeno período, os vermes subiam e se agrupavam na parede da coluna, provavelmente em busca de mais oxigênio.

No meio do estudo constatou-se também a presença de organismos muito maiores, com cerca de 5 cm de comprimento e rosados, provavelmente oligoquetas. Esses organismos ficavam dispostos na tampa das colunas após 1 dia sem aeração do sistema.

A presença desses vermes pode auxiliar o sistema de biofiltração, pois ao se movimentarem pelo suporte fazem pequenos canais que aumentam a oxigenação e diminuem a compactação do leito. Porém podem ser extremamente prejudiciais a medida que se alimentam de microrganismos que degradam a gasolina efetivamente.

Observou-se nesse estudo a capacidade de sobrevivência destes organismos mesmo após a concentração de 8 g.m^{-3} de gasolina. Um estudo sobre vermes em biofiltros com suportes utilizando composto seria muito interessante.

4.1.7 Conclusões

A biofiltração de vapores de gasolina C com o suporte de composto mais pneu (2:1) mostrou-se uma alternativa adequada e um meio eficaz para reduzir a poluição atmosférica.

A tecnologia é simples e barata, apresentando a grande vantagem de utilizar um resíduo (pneu) e um material orgânico residual tratado (composto) como matéria-prima.

Os biofiltros apresentaram pH constante, medido no percolado, e em torno de 7, provando que não houve limitação de oxigênio no meio, mesmo para alta carga orgânica. Se faltasse oxigênio haveria respiração anaeróbia, o que geraria produtos ácidos que reduziriam o pH, fato que não ocorreu.

De acordo com o resultado da análise de pH constata-se que a aeração de $450 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e o tempo de residência de 6 min (sistema de biofiltração 1) e de 4,5 min (sistema de biofiltração 2) foram adequados para o estudo.

A eficiência de remoção encontrada foi muito boa, incentivando mais estudos e aplicações nessa área. A biofiltração se mostrou mais eficiente para as menores concentrações de vapores de gasolina estudadas. Para $1,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ a ER chegou a 100%; para $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ reduziu para 90%, para $4,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ reduziu para 70-80% e para $8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ reduziu para 70%. Constituindo ainda sim um bom resultado.

Esse trabalho mostrou que é possível testar concentrações de alimentação nos sistemas de biofiltração ainda maiores, buscando encontrar um limiar de biodegradação de vapores de gasolina nas condições estudadas.

4.2 EXPERIMENTO II: APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DA BIOFILTRAÇÃO PARA TRATAR COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DA GASOLINA “A” MISTURADA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETANOL

4.2.1 Umidade e atividade de água

A umidade e atividade de água de cada coluna ao final do estudo onde foi utilizada gasolina A com 60, 80 e 100% de etanol são apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15, respectivamente.

TABELA 12 - UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA NO FINAL DO ESTUDO DE 40% GASOLINA/60% ETANOL, NAS OITO COLUNAS DO SISTEMA

	Coluna	Umidade (%)	Atividade de Água
Biofiltro 1	1	24,29	0,667
	2	43,940	0,769
	3	29,220	0,675
	4	41,530	0,704
Biofiltro 2	1	56,78	0,526
	2	40,580	0,623
	3	24,550	0,643
	4	25,070	0,562

TABELA 13 - UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA NO FINAL DO ESTUDO DE 20% GASOLINA/80% ETANOL, NAS OITO COLUNAS DO SISTEMA

	Coluna	Umidade (%)	Atividade de Água
Biofiltro 1	1	35,49	0,995
	2	18,720	0,964
	3	29,570	0,980
	4	49,230	0,967
Biofiltro 2	1	44,50	0,983
	2	29,750	0,954
	3	27,070	0,945
	4	25,750	0,972

TABELA 14 - UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA NO FINAL DO ESTUDO DE 100% DE ETANOL, NAS OITO COLUNAS DO SISTEMA

	Coluna	Umidade (%)	Atividade de Água
Biofiltro 1	1	35	0,995
	2	41	0,986
	3	34	0,982
	4	37	0,985
Biofiltro 2	1	18	0,917
	2	24	0,955
	3	33	0,986
	4	31	0,999

O suporte excessivamente úmido favorece a compactação do leito e dificuldades de passagem da corrente de ar através do leito, onde se encontram os micro-organismos responsáveis pela degradação.

Entretanto, tais micro-organismos necessitam de água para realizar suas atividades metabólicas, ou seja, é necessário que a umidade na coluna seja controlada. Alguns autores definiram que a umidade em biofiltros deve ser mantida entre 40 e 80% (ABUMAIZAR, KOCHER e SMITH, 1998; SOARES, 2006).

Durante o estudo de degradação da mistura de 40% gasolina e 60% etanol a umidade assim como a atividade de água apresentaram valores baixos (Tabela 13), alguns prejudiciais aos micro-organismos. Porém esses valores não chegaram a interferir na performance dos biofiltros porque a eficiência de remoção não foi baixa. As colunas não eram homogêneas ao longo da altura; era visível o crescimento microbiano na parte inferior das colunas, onde a umidade era alta e menor no topo das colunas onde a umidade também era menor.

A parte superior das colunas secava rapidamente, principalmente na primeira coluna que recebe o ar contaminado, e a parte inferior ficava com grande acúmulo de umidade. Outro inconveniente é a variação de umidade do

sistema que acarreta na variação de perda de carga e conseqüentes variações na vazão de ar alimentado.

Em função dos problemas de umidade observados, optou-se por alterar o fluxo da corrente de ar contaminado, antes descendente, para ascendente no 18º dia do estudo com 20% gasolina/80% etanol. Desta maneira a corrente de ar oferece uma resistência a movimentação da água no interior da coluna, e o ar, que entra na coluna pela extremidade inferior, fica em contato com a região mais úmida carregando uma parcela de umidade para a região superior.

Os valores de atividade de água do experimento com 20% gasolina e 80% etanol (Tabela 15) foram adequados ao crescimento microbiano.

Os materiais suportes ficaram mais secos do que os do Experimento I, os valores de umidade apresentados foram mais baixos comparados aos valores do primeiro ensaio. Pode-se supor tal ocorrido devido ao fato de que vapores de etanol formam misturas azeotrópicas com a água.

4.2.2 Curvas de calibração

Os dados e o gráficos das curvas de calibração das misturas de gasolina com 40, 60 e 80% de etanol e etanol puro constam no Apêndice 1.

4.2.3 Combinação 60% gasolina/40% etanol

4.2.3.1 Avaliação da performance dos sistemas de biofiltração na proporção de 60% gasolina/40% etanol

Como era objetivo desta etapa, foi feita a alimentação dos biofiltros com a concentração de entrada de 5g.m^{-3} (sistema 1) e 6g.m^{-3} (sistema 2) e após o 42º dia a carga de contaminante que entrava nos sistemas passou de 5g.m^{-3} para 10g.m^{-3} , nos sistemas de biofiltração 1 e 6g.m^{-3} para 10g.m^{-3} no sistema 2.

Os gráficos abaixo (Figuras 31 e 32) apresentam as concentrações de entrada e saída de vapores da mistura (60% gasolina/40% etanol) no sistema.

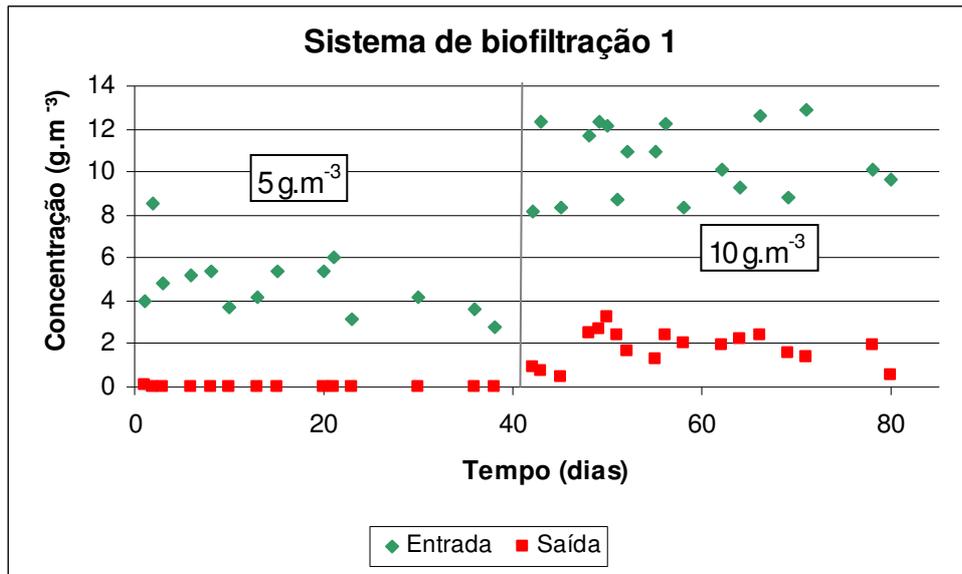


FIGURA 28 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1, PARA MISTURA DE 60% GASOLINA/40% ETANOL, NAS CONCENTRAÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE ENTRADA MÉDIAS DE 5,0g/m³ E 10,53g/m³

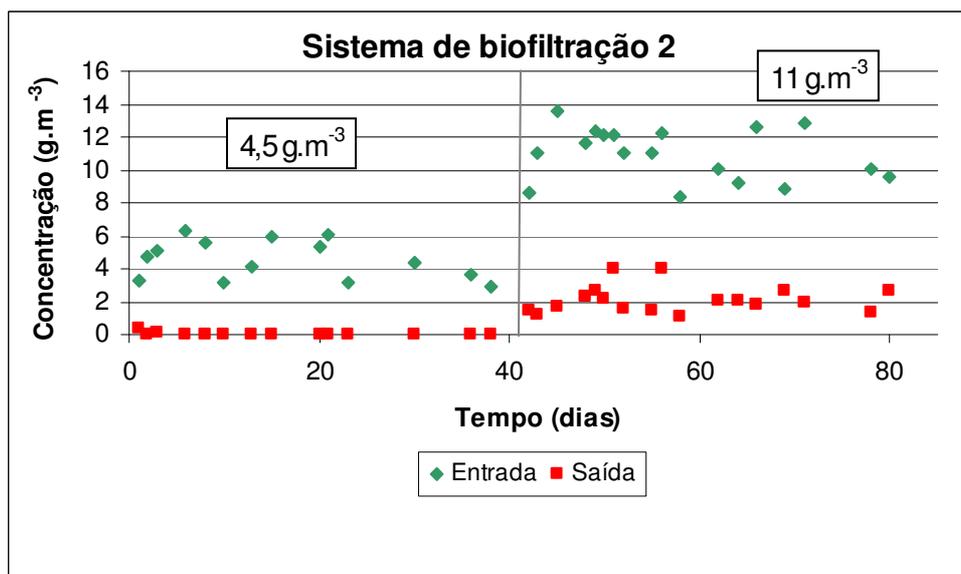


FIGURA 29 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2, PARA COMBINAÇÃO DE 60% GASOLINA/40% ETANOL

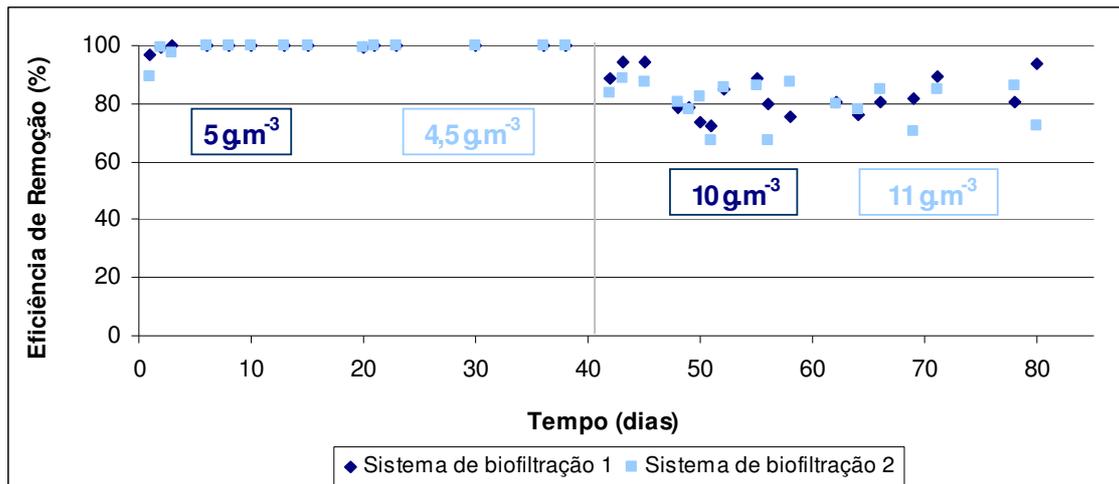


FIGURA 30 - EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2 PARA COMBINAÇÃO DE 60% GASOLINA/40% ETANOL

Pode-se observar na Figura 33 que durante os primeiros quarenta dias de experimento com 40% de etanol, com uma concentração média de poluente de 5 g/m³, a eficiência de remoção manteve-se em 100%. Mesmo com a concentração maior, a eficiência nos dois sistemas de biofiltração ficaram basicamente constantes e adequados em torno de 80%.

WU *et al.* (1996), estudando a eliminação biológica de VOC em biofiltros, chegou a 70% de eficiência de remoção, com concentrações de 1,1 a 1,5g.m⁻³, utilizando apenas uma coluna de 2 m de altura. Neste trabalho, em alguns momentos, a primeira coluna alcançou 70% de eficiência, porém tratando concentrações muito mais altas do que o autor citado.

As Tabelas 16 e 17 mostram as medidas semanais da performance dos sistemas de biofiltração testados, considerando a saída de cada coluna dos sistemas. A linha escura marcada nas tabelas indica o momento em que a concentração de entrada do poluente foi aumentada.

TABELA 15 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
1	75	53	68	100	100
2	64	53	90	100	100
3	56	39	97	100	100
4	78	35	88	100	100
5	64	41	39	33	91
6	33	25	17	27	70
7	41	38	27	16	78
8	29	22	32	68	88
9	54	17	23	33	80
10	60	15	50	12	81
11	48	23	11	23	73

TABELA 16 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
1	72	45	77	100	100
2	63	38	83	100	100
3	70	57	70	100	100
4	70	36	57	100	100
5	60	69	100	100	100
7	54	26	35	100	100
8	36	45	25	21	80
9	46	23	37	67	91
10	53	5	11	44	78
11	48	19	11	62	86

Verifica-se que os dados de eficiência de remoção entre as colunas dos sistemas são variáveis, porém demonstram que a degradação é parcial em cada coluna e a boa eficiência final é devida ao somatório dessas eficiências, mostrando que os tempos de retenção parciais são insuficientes para o tratamento destes gases.

Os resultados mostrados, referentes ao estudo da mistura de 60% gasolina/40% etanol, mostraram-se excelentes.

4.2.4 Combinação 40% gasolina/60% etanol

4.2.4.1 Avaliação da performance dos sistemas de biofiltração na proporção de 40% gasolina/60% etanol

As Figuras 34 e 35 mostram as concentrações de contaminante no ar de entrada e saída dos biofiltros. Neste estudo o contaminante foi a mistura de 40% gasolina e 60% etanol.

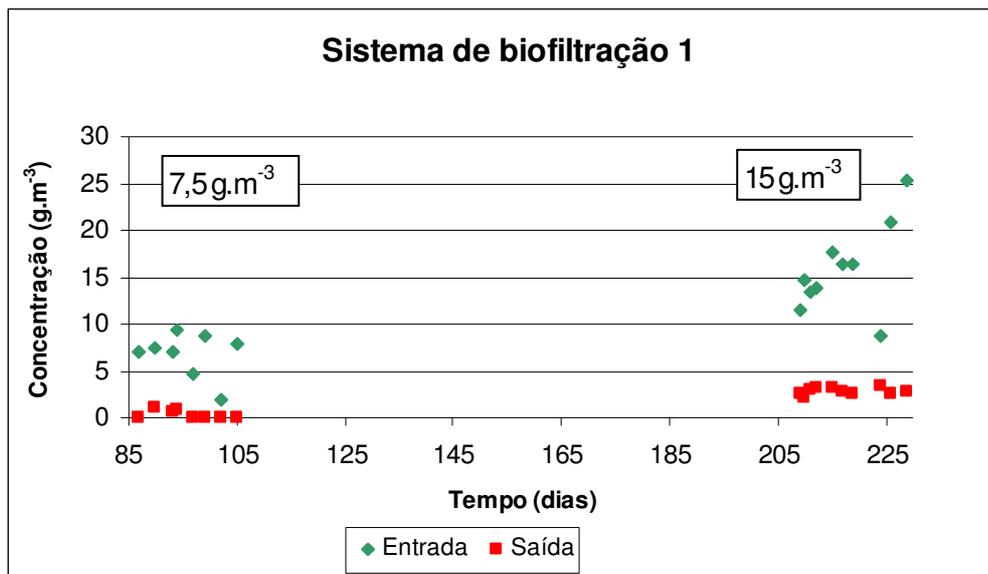


FIGURA 31 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1, PARA COMBINAÇÃO DE 40% GASOLINA/60% ETANOL

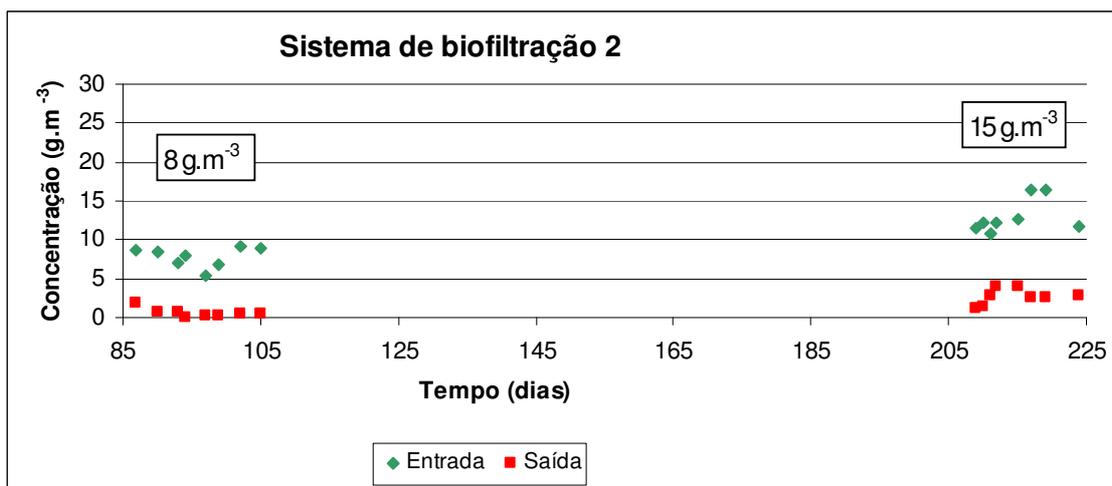


FIGURA 32 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2 PARA COMBINAÇÃO DE 40% GASOLINA/60% ETANOL

No intervalo dos dias 106^o ao dia 208^o não foram realizadas as análises cromatográficas. A alimentação de ar contaminado com a mistura de 40% gasolina e 60% etanol continuou normalmente, ou seja, neste intervalo os sistemas ficaram funcionando normalmente, com alimentação do contaminante, de ar e do meio mineral. Porém, como tinha sido planejado um período de 30 a 40 dias para cada concentração estudada, foi feito o aumento da concentração do contaminante no ar de entrada dos biofiltros e a retomada das análises. Portanto quando as análises foram retomadas (208^o dia) foi aumentada a concentração de contaminante no ar de 7,4 para 15,8g/m³ (Sistema 1) e de 7,7 para 15,2g/m³ (Sistema 2).

Kim (2006) avaliando a remoção do etileno obteve 100% de eficiência com uma concentração de entrada de 331mg.m⁻³.

Jorio *et al.* (2000) estudando a biofiltração do xileno, obteve 100% de remoção com concentrações de 0,4 a 2,6g.m⁻³, porém a eficiência baixou pra 70% quando a concentração foi de 2,6 para 4,2g.m⁻³.

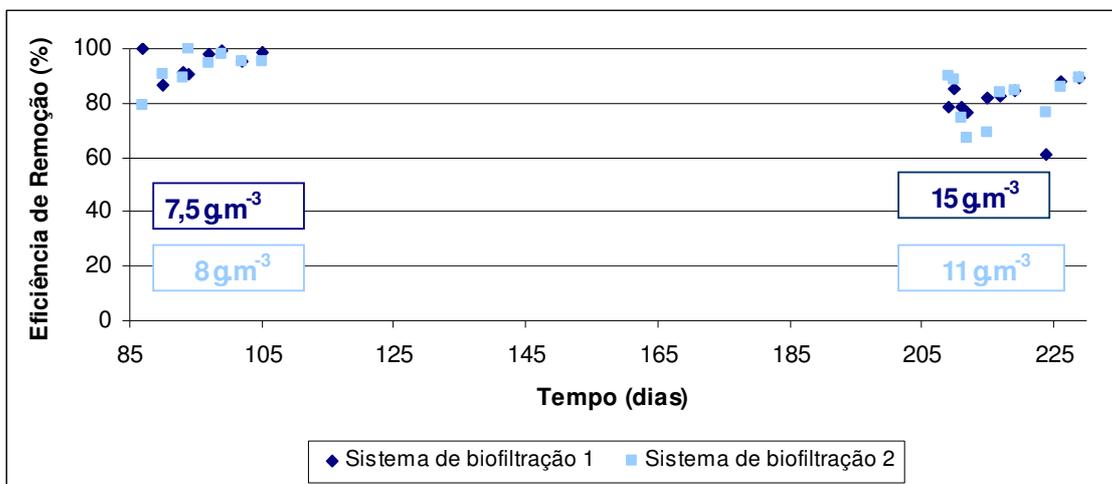


FIGURA 33 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2 PARA COMBINAÇÃO DE 60% GASOLINA/40% ETANOL

O gráfico da Figura 36 mostra que as eficiências de remoção, apesar de terem diminuído (sistema 1 de 95 para 81% e sistema 2 de 92 para 81%), mantiveram-se altas e adequadas nos dois sistemas de biofiltração, mesmo após o aumento da concentração de entrada de 7,4 para 15,8g/m³ (Sistema 1) e de 7,7 para 15,2g/m³ (Sistema 2).

Portanto vinte e três dias após o aumento da concentração, a proporção de gasolina:etanol foi alterada de 40% G/60% E para 20% G/80% E.

Esses dois estudos citados acima (Kim, 2006; Jorio *et al.* 2000) apresentam ótimas eficiências de remoção, assim como o estudo de 40% gasolina/60% etanol, porém com concentrações bem inferiores.

As Tabelas 17 e 18 mostram as eficiências de remoção (médias semanais) dos sistemas de biofiltração testados, considerando as análises realizadas na saída de cada coluna do sistema.

Da semana 14 para a semana 32 foi quando houve um aumento da concentração de entrada nos sistemas (como indica uma linha escura nas Tabelas 17 e 19)

TABELA 17 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
12	58	24	47	7	84
13	61	2	39	47	87
14	60	12	45	27	86
32	57	20	9	29	78
33	62	12	21	29	81
34	52	8	49	44	87

TABELA 18 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
12	60	5	12	64	88
13	53	22	63	100	100
14	55	33	30	77	95
32	38	39	26	62	89
33	2	51	19	29	69
34	62	18	17	43	85

A eficiência de remoção das colunas dos dois sistemas continuou adequada, apresentando variações.

4.2.5 Combinação 20% gasolina/80% etanol

4.2.5.1 Avaliação da performande dos sistemas de biofiltração na proporção de 20% gasolina/80% etanol

As Figuras 37 e 38 mostram as concentrações de contaminante no ar de entrada e saída dos biofiltros. O contaminante foi a mistura de 20% gasolina e 80% etanol.

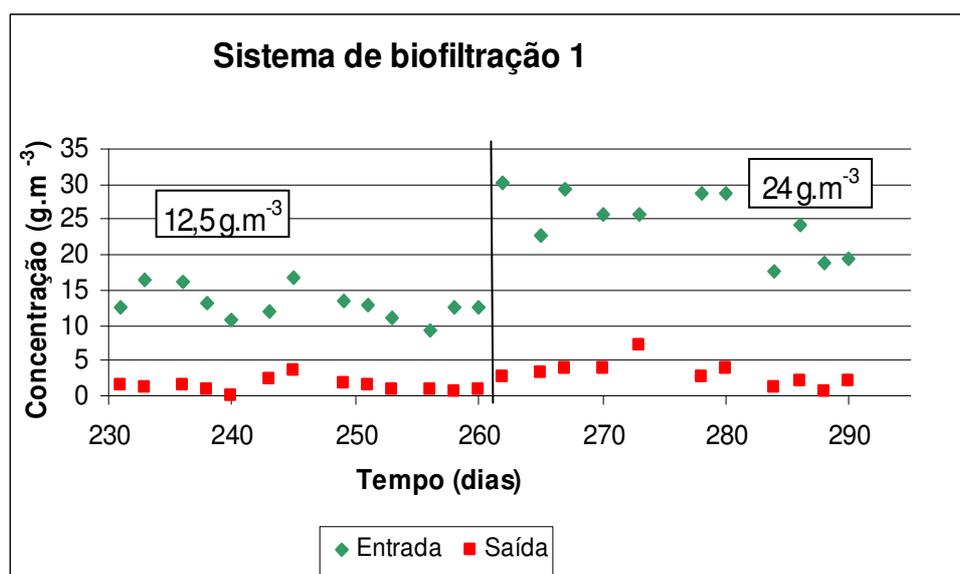


FIGURA 34 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1 PARA COMBINAÇÃO DE 20% GASOLINA/80% ETANOL

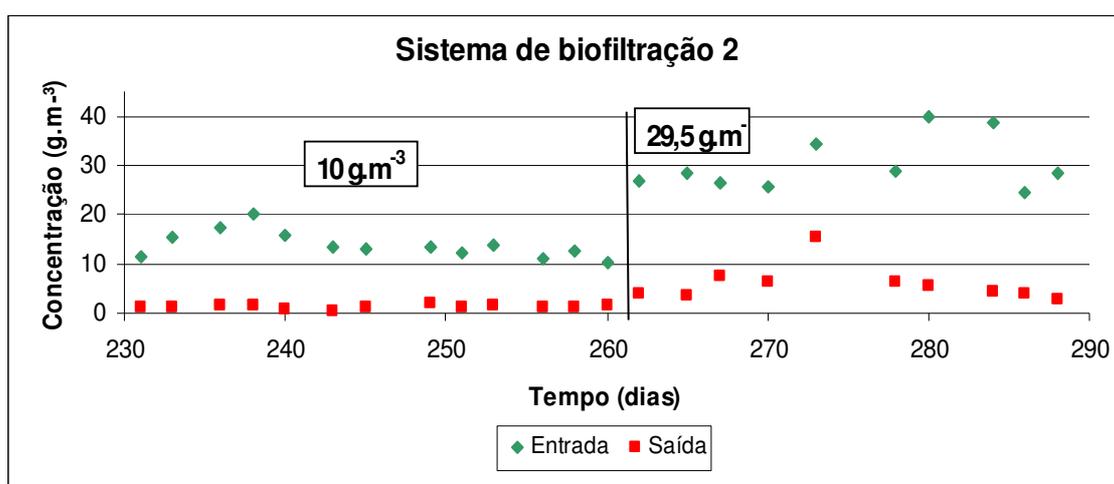


FIGURA 35 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE GASOLINA NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2 PARA COMBINAÇÃO DE 20% GASOLINA/80% ETANOL

Durante trinta dias a eficiência de remoção mostrou-se ótima com uma média de 82% no sistema 1 e 90% no sistema 2. Portanto, no 261º dia, foi dobrada a concentração de entrada dos sistemas, como é mostrado nas Figuras 37 e 38.

A Figura 36 mostra as eficiências de remoção nos dois sistemas de biofiltração (1 e 2), durante os 60 dias de alimentação com a mistura de 20% gasolina 80% de etanol.

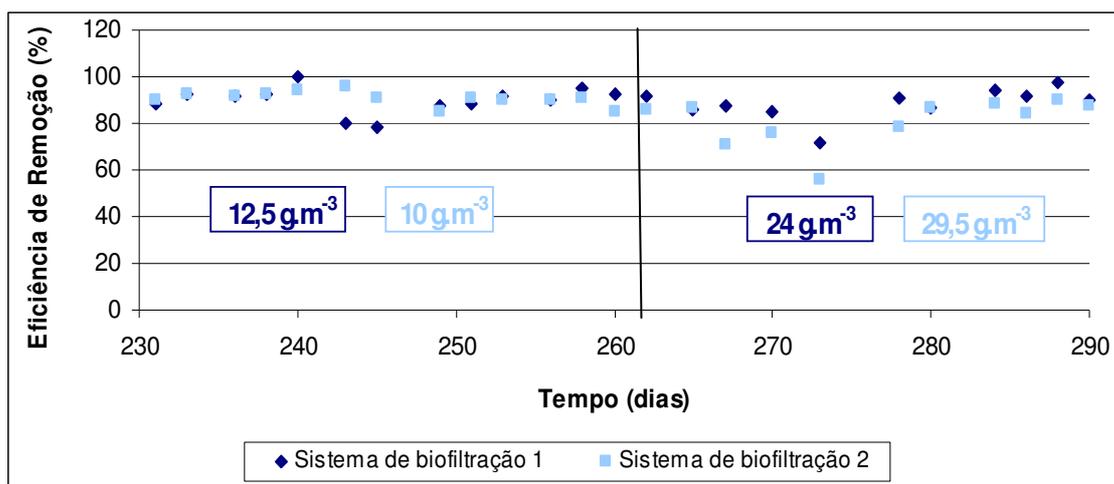


FIGURA 36 – EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2 PARA COMBINAÇÃO DE 20% GASOLINA/80% ETANOL

As eficiências de remoção dos sistemas 1 e 2 continuaram altas mesmo com o valor da concentração de entrada dobrado de 12 para 24g.m⁻³ (sistema 1) e 11 para 25g.m⁻³ (sistema 2), mostrando uma alta adaptação da flora microbiana na degradação de vapores da mistura gasolina:etanol na proporção de 20:80%.

As Tabelas 20 e 21 mostram as eficiências de remoção (médias semanais) dos sistemas de biofiltração testados, considerando as análises realizadas na saída de cada coluna do sistema, para a mistura de 20% gasolina:80% etanol. A linha escura presente nas tabelas demonstra o momento em que a concentração do poluente foi aumentada de 12 para 24 g.m⁻³ (sistema 1) e 11 para 25g.m⁻³ (sistema 2).

TABELA 19 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
35	81	22	22	23	91
36	37	59	13	9	80
37	54	34	24	43	87
38	80	35	14	53	95
39	62	41	11	28	85
40	46	52	40	25	88
41	58	34	38	44	90
42	48	48	47	55	93

TABELA 20 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
35	73	40	7	41	91
36	63	40	23	47	91
37	77	23	10	38	90
38	80	9	3	46	90
39	14	33	57	45	86
40	17	17	23	15	55
41	49	44	27	9	81
42	62	47	14	22	86

As eficiências de remoção entre as colunas seguem o mesmo padrão das eficiências dos estudos anteriores. Porém, as colunas 1 dos dois sistemas apresentaram eficiências mais altas do que das outras colunas até a semana 38. A partir da semana 39, quando a concentração de entrada foi dobrada, as colunas 1 perderam um pouco de suas eficiências, no entanto não prejudicou a eficiência do sistema como um todo.

4.2.6 100% de etanol

4.2.6.1 Avaliação da performance dos sistemas de biofiltração para 100% de etanol

Nesse experimento onde foi utilizado somente o etanol como contaminante do ar de entrada dos sistemas de biofiltração, também foram utilizadas duas concentrações, as primeiras (32g.m^{-3} no sistema 1 e 33g.m^{-3} no

sistema 2) e as segundas concentrações (59g.m⁻³ no sistema 1 e 55g.m⁻³ no sistema 2). A primeira etapa durou vinte dias e a segunda treze dias.

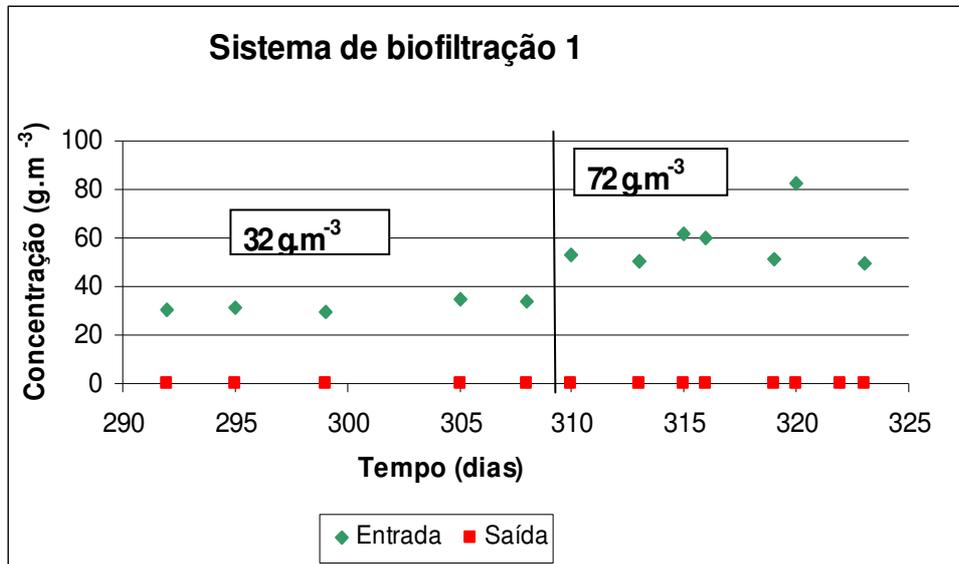


FIGURA 37 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE ETANOL NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1

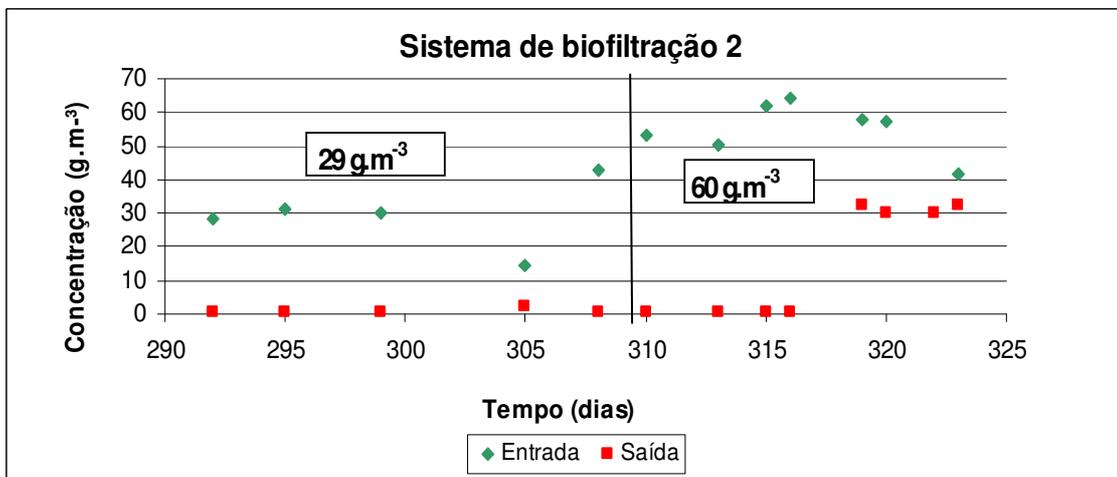


FIGURA 38 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES DE ETANOL NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2

Esse aumento de concentração em menos tempo foi possível pois a eficiência de remoção estava mantendo-se constante conforme mostrado na Figura 39.

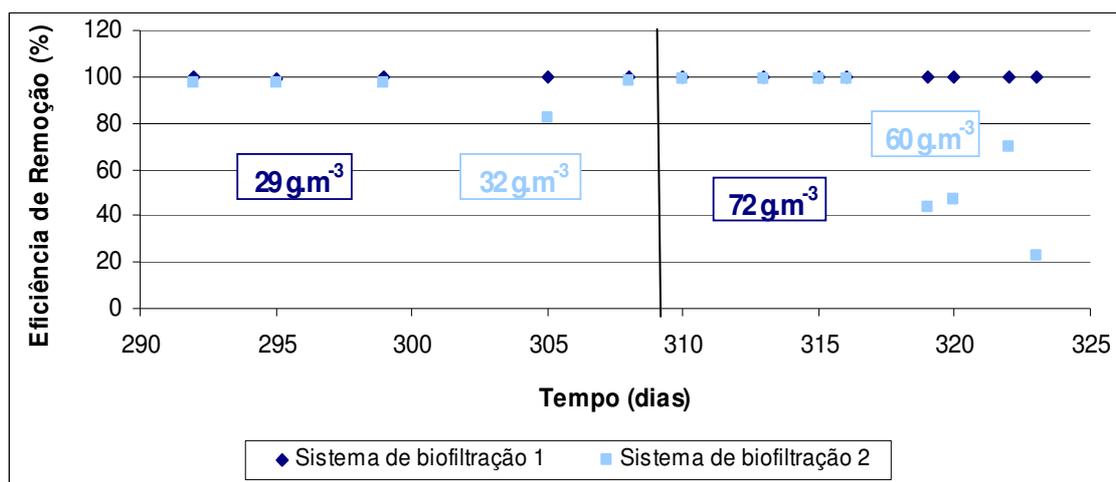


FIGURA 39 - EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2 PARA 100% ETANOL

Pode-se observar no gráfico da Figura 39 que a eficiência de remoção do sistema 1 manteve-se estável em 99%, sem nenhuma queda ou alteração durante todo o estudo com etanol como contaminante do ar de alimentação do sistema de biofiltração 1.

Já no sistema 2, a partir do 310º dia (9º dia da segunda concentração) a eficiência de remoção caiu drasticamente de 98 para 43%. A partir desse momento o sistema de biofiltração 2 não se recuperou e não serão mais reportados seus resultados. Porém, quatro semana após o ocorrido, o sistema 2 começou a dar indícios de uma recuperação e oito semanas depois, a eficiência de remoção já estava estável e próxima a 100% (resultados não incluídos no presente trabalho).

Christen *et al.* (2002) estudou a aplicação da biofiltração para vapores de etanol e obteve 100% de eficiência de remoção utilizando uma carga orgânica de $93,7 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$. Resultado este muito inferior ao encontrado no presente trabalho.

As Tabelas 21 e 22 apresentam as eficiências de remoção no final de cada coluna dos sistemas de biofiltração tratando vapores de etanol. Uma linha escura é mostrada nas tabelas para evidenciar o aumento das concentrações de 29 g/m^3 para 72 g/m^3 (Sistema 1) e de 32 g/m^3 para 60 g/m^3 (Sistema 2).

TABELA 21 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA 1, PARA 100% DE ETANOL

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
43	64,78	96,56	54,5	15,9	99,54
44	29,14	91,46	89,46	23,29	99,51
45	83,41	95,04	100	100	100
46	19,12	66,21	99,45	41,71	99,91
47	19,37	27,75	99,86	100	100

TABELA 22 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO POR COLUNA DO SISTEMA 2, PARA 100% DE ETANOL

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)					
semanas	C1	C2	C3	C4	TOTAL
43	45,49	73,05	98,93	100	100
44	9,08	22,75	86,51	99,17	99,92
45	79,89	98,46	47,14	100	100
46	7,91	26,25	89,02	98,56	99,89
47	8,85	0,84	11,30	30,55	44,32

4.2.6 Produção de biossurfactante

A tabela 27 mostra os resultados dos testes de emulsificação com o percolado de cada coluna dos dois sistemas de biofiltração.

A avaliação da produção de biossurfactantes só foi possível até o 77^o em todas as colunas dos dois sistemas de biofiltração e até o 183^o dia nas colunas 1 dos dois sistemas.

Isso deve-se a inversão do fluxo de ar de entrada nos sistemas, antes descendente depois ascendente, provocando a diminuição da necessidade de umedecer os recheios com o meio mineral, conseqüentemente diminuindo a produção de percolado. Essa situação já relatada no item 3.1.2.7 do Experimento I.

TABELA 23 - ÍNDICE DE EMULSIFICAÇÃO (SISTEMA 1 - AZUL; SISTEMA 2 - VERDE)

Dia	Índice de Emulsificação (%) das colunas							
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
24	35	23	33	0	13	10	15	9
56	23	15	66	22	36	80	80	28
77	34	7,3	18	1,8	54	18	51	27
105	43	nd	nd	nd	48	nd	nd	nd
183	38	nd	nd	nd	40	nd	nd	nd
183	41	nd	nd	nd	35	nd	nd	nd

*nd –não determinado por ausência de percolado.

4.2.7 Perda de carga

A Tabela 25 mostra a perda de carga nos dois sistemas de biofiltração ao longo de todo estudo.

A perda de carga, comparada a outros trabalhos foi alta, provavelmente em função do tempo de funcionamento dos sistemas, o que levou a uma compactação do suporte, já que os biofiltros foram montados e usados ao longo de todo o estudo, desde o Experimento I, totalizando mais de 500 dias de operação.

TABELA 24 - PERDA DE CARGA, EM MILÍMETROS DE ÁGUA, NOS SISTEMAS DE BIOFILTRAÇÃO 1 E 2, DURANTE OS 323 DIAS DE EXPERIMENTO

	Sistem 1	Sistema 2
Dia	mmH₂O	
1	50	8
25	35	15
46	80	35
75	50	60
102	45	55
136	17	59
262	41	65
287	42	45
305	41	47
323	49	54

4.2.8 pH

Da mesma forma que para a análise da produção de biossurfactante, a análise do pH é feita no percolado. Assim, até o momento que foi possível, as análises foram realizadas.

Os resultados se mostraram adequados, apresentando valores na faixa de 7.

4.2.9 Parâmetros da performance dos sistemas de biofiltração

As tabelas 26 e 27 mostram um resumo da performance dos sistemas de biofiltração 1 e 2, ao longo de todo o estudo, nos quais foram feitas as variações da proporção gasolina:etanol no ar de entrada dos biofiltros, bem como foram variadas as concentrações do contaminante.

TABELA 25 - PARÂMETROS DA PERFORMANCE DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1

Dias	Etanol (%)	Cin g.m ⁻³	OL g.m ⁻³ .h ⁻¹	Cout g.m ⁻³	ER %	EC g.m ⁻³ .h ⁻¹
1 – 80	40	5,00	49,63	0,015	99,67	49,53
		10,53	104,53	1,80	82,84	86,65
87 – 229	60	7,40	73,45	0,33	95,48	70,27
		18,60	184,63	2,86	81,65	156,24
231 – 290	80	12,55	124,57	1,25	82,25	112,06
		24,13	245,08	2,98	88,30	251,50
291 – 323	100	32,13	318,93	0,12	99,59	317,68
		59,22	587,84	0,04	99,90	587,44

TABELA 26 - PARÂMETROS DA PERFORMANCE DO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 2

Dias	Etanol (%)	Cin g.m ⁻³	OL g.m ⁻³ .h ⁻¹	Cout g.m ⁻³	ER %	EC g.m ⁻³ .h ⁻¹
1 – 80	40	6,03	59,85	0,039	98,94	59
		10,96	108,79	2,11	80,62	87,84
87 – 229	60	8,3	82,38	0,68	92,22	75,63
		14,8	146,91	2,61	81,24	120,90
231 – 290	80	11,17	110,87	1,15	90,74	110,87
		25,67	254,81	5,66	80,91	254,81
291 – 323	100	33,08	328,02	0,03	99,89	328,02
		55,63	552,20	18,14	68,50	372,14

Cin: concentração de vapores de gasolina na entrada dos sistemas biofiltração

Cout: concentração de vapores de gasolina na saída dos sistemas de biofiltração

OL: carga orgânica de contaminante no sistema

ER: eficiência de remoção

EC: capacidade de eliminação

Ao longo de todo o estudo, foram variadas tanto a proporção gasolina:etanol quanto a carga orgânica de contaminante no ar de entrada dos sistemas de biofiltração.

Pode-se observar que em todos os testes (Experimento I e II), as cargas de vapores nas entradas nunca são constantes, portanto são feitas médias de entradas e saídas para os sistemas. Essas variações de valores de carga na entrada mostram a capacidade dos sistemas de biofiltração em permanecer estável e eficiente a essas mudanças, tal fato é evidenciado nas cargas de saída dos sistemas, que se mantiveram quase constantes.

Em estudo para a remoção de COV através da biofiltração, Pagans *et al.* (2007) obteve 82% de eficiência de remoção, com uma carga orgânica entre 0,55 e 28, 8g.m⁻³.h⁻¹.

Kim (2003), trabalhando com biofiltração do benzeno, obteve uma CE de 483g de benzeno por m⁻³/dia, concentração do benzeno de 700mg.m⁻³.

Rene (2007), obteve uma capacidade de eliminação de 128g.m⁻³, tratando vapores de tolueno.

Shim *et al.* (2006) estudando a biofiltração do grupo BTX alcançou as seguintes capacidades de eliminação para benzeno, tolueno e xileno separadamente: 200, 238, e 400g.m⁻³.h⁻¹, respectivamente. Quando juntos, as capacidades de eliminação diminuíram para: 50, 90 e 200g.m⁻³.h⁻¹, respectivamente.

Wu *et al.* (2006), estudando a remoção de xileno obteve 80g.m⁻³.h⁻¹ de capacidade de eliminação.

Mathur *et al.* (2007) estudou a biofiltração do grupo BTEX e obteve 83,65g.m⁻³ de capacidade de eliminação, resultado similar ao Wu et al. (2006), porém ainda muito baixo em comparação ao presente estudo.

Peña *et al.* (2008) estudou a biofiltração do BTEX e alcançou uma capacidade de eliminação de 110g.m⁻³.h⁻¹.

Jeong *et al.* (2008) utilizando um biofiltro para remover vapores de xileno, obteve 160g.m⁻³.h⁻¹ de capacidade de eliminação.

Singh *et al.* (2006) trabalhando com a remoção de tolueno obteve capacidades de eliminação entre 303 e 342g.m⁻³.h⁻¹. Tais valores estão mais próximos dos resultados obtidos no atual trabalho.

Fernández *et al.* (2007) estudando a biofiltração do vapores de tolueno obteve $82\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ de capacidade de eliminação. O mesmo constatou que o aumento da carga orgânica (de 37 para $70\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$) provocou uma variação de somente 5% (de 98% para 93%). Situação muito similar com o ocorrido no atual estudo, pois sempre que a carga foi aumentada, a eficiência manteve-se ótima (tabela 31 e 32), indicando uma excelente adaptação dos sistemas às condições impostas.

Christen *et al.* (2002), já citado anteriormente em outro item, utilizando uma carga orgânica de vapor de etanol de $153,8\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ obteve uma eficiência de remoção de 70% e a capacidade de eliminação foi de $107,7\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$. Nesse mesmo trabalho, em 300h (12 dias) foi obtida uma eficiência de remoção de 100%, quando utilizada uma carga orgânica de $93,7\text{g.m}^{-3}$, porém, após esse período houve uma aparente perda da atividade biológica.

Mudanças na microflora podem ocorrer mesmo depois de mais de 500 dias de operação, considerando que a microflora constante é geralmente recuperada dentro de algumas semanas (Deshusses, 1997).

Esse tipo de comportamento, de queda drástica de eficiência do sistema, só foi ocorrer no atual trabalho no 319º dia, e somente no sistema 2, com uma carga orgânica extremamente alta ($552,20\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$), porém com sinais de recuperação. Já o sistema 1 manteve-se estável até o final do experimento com 100% de etanol, com uma eficiência de remoção de 99,90%.

Assim, os resultados no presente trabalho, mostram que o tratamento de vapores de gasolina juntamente com diferentes concentrações de etanol não só é possível como também é mais eficiente nas misturas.

4.2.10 Choque de alimentação com diferentes concentrações de etanol

A fim de verificar e testar a performance do sistema em condições mais próximas às condições de um possível biofiltro instalado em uma refinaria ou um posto de distribuição ou abastecimento de combustível, portanto recebendo diferentes concentrações de gasolina mais etanol, após o estudo com 100% de etanol, optou-se por testar a operação com cargas aleatórios de alimentação e com diferentes proporções dos dois

combustíveis, em curto espaço de tempo (17 dias). Comparado ao tempo utilizado nos experimentos anteriores que foi de 20 a 40 dias por concentração, quatro a sete dias pode ser pouco, pois é um tempo curto para os micro-organismos se adaptarem a mudanças bruscas as quais foram submetidos, porém mais próximo de uma operação real.

Os resultados apresentados nas Figuras 40 e 41 são somente do sistema de biofiltração 1.

A concentração de entrada que foi diminuída de $59,22\text{g.m}^{-3}$ para $21,41\text{g.m}^{-3}$ pois sabia-se que esse valor seria muito alto para cargas contendo vapor de gasolina.

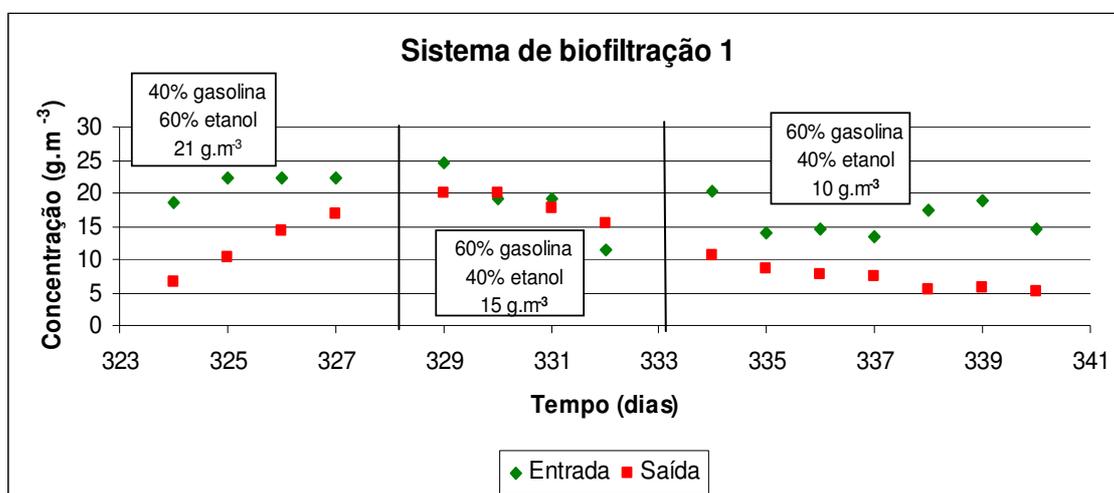


FIGURA 40 - CONCENTRAÇÕES NA ENTRADA E NA SAÍDA DE VAPORES NO SISTEMA DE BIOFILTRAÇÃO 1, NAS PROPORÇÕES DE 40% GASOLINA/60% ETANOL E 60% GASOLINA/40% ETANOL

A primeira parte deste experimento durou quatro dias na proporção de 40% gasolina/60% etanol e a segunda parte durou treze dias (60% gasolina/40% etanol). Nesta segunda etapa foram utilizadas duas concentrações: $21,37\text{g.m}^{-3}$ por quatro dias e $15,54\text{g.m}^{-3}$ por nove dias. Mesmo assim foram concentrações altas, pois no estudo anteriormente realizado dessa combinação, a concentração utilizada foi de $10,53\text{g.m}^{-3}$.

Observa-se que houve uma queda da eficiência entre os dias 323 e 328, sendo que o sistema se recuperou após o dia 328, quando houve diminuição da carga e mudança na proporção gasolina:etanol.

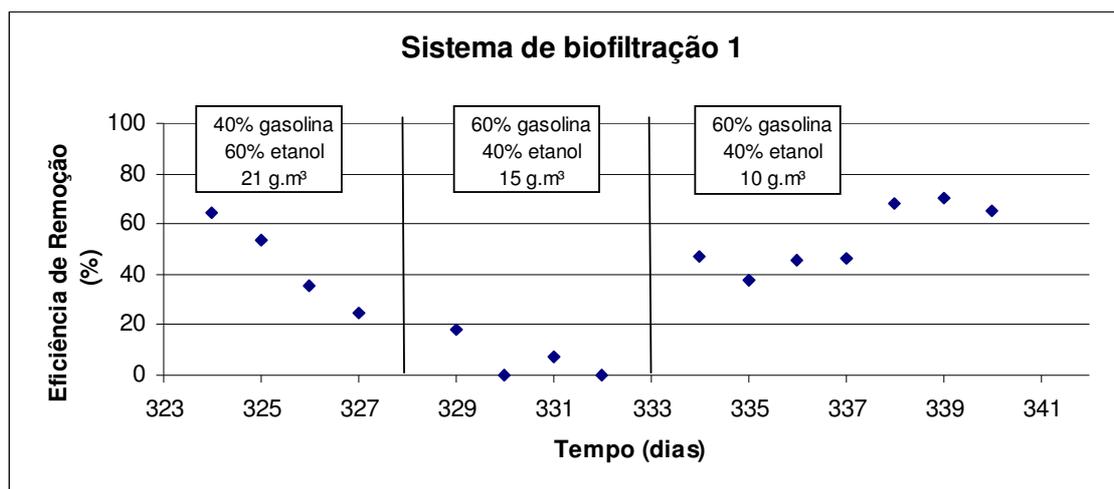


FIGURA 41 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DURANTE OS CHOQUES DE ALIMENTAÇÃO NAS PROPORÇÕES DE 40% GASOLINA/60% ETANOL E 60% GASOLINA/40% ETANOL

Como se pode observa na Figura 41, a eficiência de remoção caiu drasticamente e progressivamente nas proporções de 40% gasolina/60% etanol. Mostrando que somente quatro dias não foram suficientes para a recuperação do sistema.

Essa queda brusca de eficiência pode ter sido devido ao fato que o sistema estava chegando num limite de degradação do etanol, pois a carga estava altíssima, muito maior do que qualquer valor reportado, tanto que o sistema 2 não agüentou tal carga.

Ao mudar as proporções (de 40% gasolina/60% etanol para 60% gasolina/40% etanol), a eficiência continuou extremamente baixa, sendo recuperada no 11º dia desse experimento de choques (referente ao 334º dia geral), quando completou uma semana na proporção 60% gasolina/40% etanol.

Esse experimento foi finalizado com 65% de eficiência de remoção no último dia, o que ainda é um resultado bom frente às situações que o sistema enfrentou, com pouco tempo de adaptação. Provavelmente se fosse dada continuidade na alimentação, essa eficiência continuaria a aumentar, seguindo a tendência de sistemas de biofiltração.

De qualquer forma, ficou evidente que choques de alimentação, com variações bruscas de proporção gasolina:etanol e de carga orgânica aplicada são problemáticas para o sistema.

Tempos de retenção menores são indicados para termos sistemas mais estáveis e que não necessitem de tempos grandes para adaptação a variações bruscas de alimentação.

Deve-se ainda levar em conta que a adaptação é uma característica inerente a sistemas biológicos que são dependentes da atividade metabólica de organismos vivos.

4 CONCLUSÃO

Mais uma vez o suporte escolhido (composto e pneu) mostrou-se adequado para o estudo de biofiltração de vapores de gasolina com diferentes concentrações de etanol até etanol puro.

Os valores de pH e perda de carga não apresentaram característica significativas que influenciassessem na eficiência dos sistemas. No caso dos resultados de umidade e atividade de água, o mesmo pode ser suposto, pois mesmo com a atividade de água baixa em alguns casos, a eficiência não foi prejudicada.

Os resultados de eficiência de remoção e capacidade de eliminação foram ótimos para todas as combinações chegando a etanol puro, ultrapassando qualquer resultado descrito por outros autores, comprovando a melhoria na eficiência de remoção conforme aumentada a carga de etanol na gasolina. Tal ocorrência só vem a estimular a aplicação da biofiltração para tratar os vapores desses combustíveis no Brasil.

Os choques de alimentação mostraram que representam um risco a um sistema de biofiltração, sendo necessários alguns dias para se obter uma recuperação adequada. Seria conveniente realizar mais testes desse padrão, com maiores tempos de retenção.

Como citado por Soares (2006), a biofiltração é uma opção biotecnológica utilizada industrialmente na Comunidade Européia e nos Estados Unidos para tratamento de emissões atmosféricas de compostos voláteis orgânicos e inorgânicos. No Brasil, investimentos nesta área poderiam refletir num avanço científico e tecnológico para o país, que passaria a desfrutar deste processo barato e eficiente. Há necessidade de capacitação profissional e de novas pesquisas, para desenvolvimento de *knowhow* específico e voltado à solução dos problemas ambientais peculiares do nosso país.

5 REFERÊNCIAS

ABUMAIZAR, R. J.; KOCHER, W.; SMITH, E. H. Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 60, p. 111–126, 1998.

ÁLVAREZ-HORNOS F. J.; GABALDO´N C.; MARTÍNEZ-SORIA V.; MARTÍN M.; MARZAL P.; PENYA-ROJA J. P. Biofiltration of ethylbenzene vapours: Influence of the packing material. **Bioresource Technology**, v. 99 (2007) 269–276.

AMBIENTE BRASIL – ESQUEMA DE UM BIOFILTRO ABERTO. Disponível em: WWW.ambientebrasil.com.br. Acessado em : 2007.

ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
Assessoria de Planejamento Econômico e Estatístico - Indústria Automobilística Brasileira - Empresas Associadas, 2009.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 6, DE 24.2.2005 - DOU 25.2.2005

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 9, DE 01.07.2007.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural – 2003. Disponível em: http://www.anp.gov/conheca/anuario_estat.asp.

ARULNEYAM, D.; SWAMINATHAN, T. Biodegradation of ethanol in a biofilter. **Bioprocess Engineering**, v. 22, issue 1, p. 63-67, 2000.

ASSUNÇÃO, R. S. **Avaliação das emissões de compostos orgânicos voláteis (vocs) em operações de carga e descarga de derivados líquidos**

de petróleo. Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria. Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil, 2003.

BELLI FILHO, P.; COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; CORAUCCI FILHO, B.; LISBOA, H. M. **Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitários.** Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – PROSAB, cap. 8, 2001.

BIOREM – BREATH EASY. Disponível em: <http://www.biorem.biz/>. Acessado em: 2007.

BOHN, H. L. Biofiltration: design principles and pitfalls. **In: Proceedings of the 86th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association.** Denver, Colorado. June 93-TP52A.01.12 p. 1993.

CETESB – O **Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo.** Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas contaminadas/texto_areas cont nov 07.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_07.pdf)>. Acessado: 28/05/08.

CHAN, W.-C.; SU, M.-Q. Biofiltration of ethyl acetate using a composite bead biofilter. **Journal of Biosource Technology**, p. 270-275, 2008.

CHU H.; CHIOU, Y.-Y.; HORNG, K.-H.; TSENG, T.-K. Catalytic incineration C_2H_5SH and its mixture with CH_3SH over a Pt/Al_2O_3 catalyst. **Journal of Environmental Engineering**, p. 438-442, 2001.

CHRISTEN, P.; DOMENECH, F.; MICHELENA, G.; AURIA, R.; REVAH, S. Biofiltration of volatile ethanol using sugar cane bagasse inoculated with *Candida utilis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. B89, p. 253-265, 2002.

CONVERTI, A.; ZILLI, M. A biofiltração: uma tecnologia já afirmada no tratamento de emissões gasosas. **In: Proceedings of the VI SHEB**, 1999.

CORDAZZO, J. **Modelagem e Simulação Numérica do Derramamento de Gasolina Acrescida de Álcool em Águas Subterrâneas**. 120p. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica. Florianópolis (SC): Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

CORSEUIL, H. X.; FERNADES, M. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.4, n.1 e 2, p.71-75, 1999.

CHRISTEN, P.; DOMENECH F.; MICHELENA G.; AURIA R.; REVAH S. Biofiltration of volatile ethanol using sugar cane bagasse inoculated with *Candida utili*. **Journal of Hazardous Materials**, v. B89, p. 253–265, 2002.

DASTOUS, P.-A.; NIKIEMA, J.; SOREANU, G.; BIBEAU, L.; HEITZ, M. Elimination of Methanol and Ethanol by Biofiltration: An Experimental Study. **Water Air Soil Pollut: Focus**, v. 8, p. 275–285, 2008.

DERWENT, R.G. Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere Issues in Environmental Science and Technology, 1995.

DESAI, A. J.; BANAT, I. M. Emulsifier production by *Pseudomonas fluorescens* during the growth on hydrocarbons. **Current Science**, v. 57, p. 500-501, 1997.

DESHUSSES, M. A. Biological waste air treatment in biofilters. **Environmental Biotechnology**, n.8, p. 335-339, 1997.

DEVINNY, J.S; DESHUSSES, M.A; WEBSTER, T.S. **Biofiltration for air pollution control**. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, CRC Press LLC, 1999.

DIAS, C. ETANOL – UMA ATITUDE INTELIGENTE. Editora Globo SA. Disponível em: Acessado em: <http://www.etanolverde.com.br>. Acessado em: 2009.

ESCOBAR, H. Tecnologia Flex Fuel e o Meio Ambiente. Jornal O estado de São Paulo. 2008.

EVERGREEN ENERGY CORPORATION. Disponível em: <http://www.evergreenenergy.com.au>. Acessado em: 2009.

FERNÁNDEZ, A. V., MOLINA, L. L., PULIDO, N. A., AROCA, G. Effects of gás flow rate, inlet concentration and temperature on the biofiltration of toluene vapors. *Journal of Environmental Management*, v. 84, p. 115-122, 2007.

FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L. V. Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os compostos do meio físico. **Instituto de Geociências**, 557p, 1998.

FERREIRA, A. L.; PRADO, F. P. A.; SILVEIRA, J. J. Flex cars and the alcohol price. **Energy Economics**, v. 31, p. 382-394, 2009.

GAUDIN F.; ANDRES Y.; CLOIREC P. L. Packing material formulation for odorous emission biofiltration. **Chemosphere**, v. 70 (2008) 958–966.

GARNER, L. G.; BARTON, T. A. Biofiltration for abatement of VOC and HAP emissions. *Bio-Reaction Industries*, Tualatin, Ore., USA, metal Finishing, v. 100, issues 11-12, p. 12, 2002.

GEBERT, J.; GROENGROEFT, A. Passive landfill gas emission – Influence of atmospheric pressure and implications for the operation of methane-oxidising biofilters. **Waste Management**, v. 26, p.245– 251, 2006.

HINWOOD, A.L.; BERKO, H.N.; FARRAR, D.; GALBALLY, I.E.; WEEKS, I.A. Volatile organic compounds in selected micro-environments. **Chemosphere**, v. 63, p. 421–429, 2006.

HODGE, D. S.; DEVINNY, J. S. Biofilter treatment of ethanol vapors. **Environmental Progress**, v. 13, n. 3, p. 167-173, 1994.

IOWA STATE UNIVERSITY. Disponível em: <http://www.extension.iastate.edu>. Acessado em: 2009.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O. Biodegradação de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos. **Ciência e Natura**, Santa Maria/RS, v. 29, p. 7-24, 2006.

JANG, J. H.; HIRAI, M.; SHODA, M. Effect of shutdown on styrene removal in a biofilter inoculated with *Pseudomonas* sp. SR-5. **Journal of Hazardous Materials**, B129, p. 223–227, 2006.

JANTSCHAK, A.; DANIELS, M.; PASCHOLD, R. Biofilter Technology: An Innovative and Cost-Effective System to Remove VOC. **IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING**, v. 17, n. 3, p. 255-260, 2004.

JEONG, E., HIRAI, M., SHODA, M. Removal of *o*-xylene using biofilter inoculated with *Rhodococcus* sp. BTO62. **Journal of Hazardous Materials**, n.152, p.140–147, 2008.

JIN, Y.; GUO, L.; VEIGA, M. C.; KENNES, C. Optimization of the treatment of carbon monoxide-polluted air in biofilters. **Chemosphere**, 74, p. 332–337, 2009.

JORIO, H., BIBEAU, L., VIEL, G., HEITZ M. Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance. **Chemical Engineering Journal**, n 76, p. 209–221, 2000.

JUTRAS, E. M.; SMART, C. M. RUPERT, R.; PEPPT, I. L.; MILLER, R. M. Field-scale biofiltration of gasoline vapors extracted from beneath a leaking underground storage tank. **Biodegradation**, v. 8, p. 31-42, 1997.

KHAN, F. I. GHOSHAL, A. Kr. Review: Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, p. 527–545, 2000.

KIM, J. Degradation of benzene and ethylene in biofilters. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 447-453, 2003.

KIM, J. Assessment of ethylene removal with Pseudomonas strains. **Journal of Hazardous Materials**, v. B131, p. 131-136, 2006.

LISBOA, H. M.; SCHIRMER, W. N. **Metodologias de Controle da Poluição Atmosférica**. ENS/UFSC.

LU Si-jin, WANG Hong-qi, YAO Zhi-hua. Isolation and characterization of gasoline-degrading bacteria from gas station leaking-contaminated soils. **Journal of Environmental Sciences**, vol. 18, no. 5, pp. 969-972, 2006

MCNEVIN, D.; BARFORD, J. Biofiltration as an odour abatement strategy. **Biochemical Engineering Journal**, n.5, p. 231–242, 2000.

MARTINS, D. O. **Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos**. Salvador-Ba, 2004. 179 p. il. Dissertação apresentado ao Curso de Mestrado do Programa de Pós – Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo.

MATHUR, A.K.; MAJUMDER, C. B.; CHATTERJEE, S. Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 64–74, 2007.

MINISTÉRIO DAS RELAÇÕES EXTERIORES. **O uso do etanol combustível no Brasil**. Disponível em: <http://www.mre.gov.br>. Acessado em: 2010.

MELLO, Josiane Maria Muneron de. **Biodegradação dos Compostos BTEX em um Reator com Biofilme**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MOHSENI M.; ALLEN D. G. Bioltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p.1545-1558, 2000.

MORALES, M.; HERNAÁNDEZ, S.; CORNABEÄ, T.; REVAH, S.; AURIA, R. Effect of drying on biofilter performance: modeling and experimental approach. **Environmental Science Technology**, v.37, p. 985-992, 2003.

NAMKOONG, W.; PARK, J-S.; VANDERGHEYNST, J. S. Biofiltration of gasoline vapor by compost media. **Environmental Pollution**, v. 121, p. 181-187, 2003.

NAMKOONG, W.; PARK, J-S.; VANDERGHEYNST, J. S. Effect of gas velocity and influent concentration on biofiltration of gasoline off-gas from soil vapor extraction. **Chemosphere**, v. 57, p. 721-730, 2004.

NUKUNYA, T.; DEVINNY, J. S.; TSOTSIS, T. T. Application of a pore networkmodel to a biofilter treating ethanol vapor. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p 665 – 675, 2005.

OLIVEIRA, F. J. S. **Tratamento Microbiológico de Ar Contaminado com Hexano em um Biorreator tipo AirLift**. Tese de doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

OTTENGRAF, S. P. P.; MEESTERS, A. H. C.; van den OEVER, A. H., ROZEMA,H. R. Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters. **Bioprocess Engineering**, v. 1, 1986.

PAGANS, E.; FONT, X.; SANCHEZ, A. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: abatement by biofiltration. **Journal of Hazardous Materials**, v. B131, p.179–186, 2006.

PAGANS, E.; FONT, X.; SANCHEZ, A. Coupling composting and biofiltration for ammonia and volatile organic compound removal. **Biosystems Engineering**, v. 97, p. 491 – 500, 2007.

PEÑA, I. G.; ORTIZ, I.; HERNÁNDEZ, S.; REVAH, S. International Biodeterioration e Biodegradation. v. 62, p. 442-447, 2008.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Gasolina**. Disponível em: <http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVview_postospetro/03?OpenDocument> Acessado em: 07/11/08.

PREZOTTI, P. R.; TRESMONDI, A. C. C. L. **Inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis de uma indústria petroquímica: tanques e emissões fugitivas**. Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal, v. 3, n. 2, p. 058-072, jul/dez 2006.

QI B.; MOE W. M.; KINNEY K. A. Biodegradation of volatile organic compounds by five fungal species. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 58, p. 684–689, 2002.

RENE, E. R.; MURTHY, D.V.S.; SWAMINATHAN, T. Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2771–2779, 2005.

ROCHA, A. P. **Desempenho de Filtro Biológico na depuração e desodorização de emissões de sulfeto de hidrogênio**. Dissertação apresentada a Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2007.

RODRIGUES, D., ORTIZ, L. **Em direção à sustentabilidade da produção do etanol de cana de açúcar no Brasil**. 2006.

SCHWARZ, B. C. E., DEVINNY, J. S., TSOTSIS, T. T. A biofilter network model - importance of the structure and other large-scale heterogeneities. **Chemical Engineering Science**, n. 56, p. 475-483, 2001.

SHARP, B. How stuff works. Disponível em: <<http://carros.hsw.uol.com.br/motor-flex3.htm>>. Acesso em 2009.

SHIM, E-H.; KIM, J.O.; CHO, K-S.; YU, H. W. R. Biofiltration and Inhibitory Interactions of Gaseous benzene, toluene, xylene, and methyl *tert*-butyl ether. **Environmental Science Technology**, v.40, p. 3089-3094, 2006.

SINGH, R. S., AGNIHOTRI, S. S., UPADHYAY, S. N. Removal of toluene vapour using agro-waste as biofilter media. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2296-2301, 2006.

SOARES, M. **Aplicação da Biofiltração no Tratamento de Vapores de Gasolina**. Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos. Curitiba- PR, 2006.

SOCOL, C R.; WOICIECHOWSKI, A. L.; VANDENBERGHE, L. P. S.; SOARES, M., KASKANTIS, G Biofiltration: An emergent technology. **Indian Journal of Biotechnology**, vol 2, July, pp 396-410, 2003.

SOUZA, A. M. **Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões tanque**. Dissertação (Curso de Mestrado do Programa de Pós – Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

SOUZA, M. L. **Avaliação de um biofiltro piloto para desodorização de compostos orgânicos voláteis do setor petroquímico**. Dissertação (Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

STEELE, J. A.; OZIS, F.; FUHRMANA, J. A.; DEVINNY, J. S. Structure of microbial communities in ethanol biofilters. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, p. 135–143, 2005.

SZWARC, A. O etanol e o controle de emissões de gases de efeito estufa. Disponível em: <<http://www.mre.gov.br>>. Acessado em: 2009.

TORKIAN, A.; DEHGHANZADEH, R.; HAKIMJAVADI, M. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in a compost biofilter. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, n. 78, p. 795–801, 2003.

TROVÃO, R. S. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina**: estudo de caso no Município de Guarulhos. 224p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas e de Petróleo. São Paulo (SP): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

VAN GROENESTIJN, J. W.; KRAAKMAN, N. J. R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. **Chemical Engineering Journal**, n. 113, p. 85-91, 2005.

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. **Boletim de Biotecnologia**, n. 76, p. 2-13, 2003.

WRIGHT, W. F.; SCHROEDER, E. D.; CHANG, D. P. Y.; ROMSTAD, K. Performance of a pilot-scale compost biofilter treating gasoline vapor **Journal of Environmental Engineering**, June, v. 123, p. 547-555, 1997.

WU G.; CHABOT J., C.; CARON J. J.; HEITZ M. Biological elimination of volatile organic compounds from waste gases in a biofilter. **Water, Air, and Soil Pollution** 101: 69–78, 1996.

WU, D., QUAN, X., ZHAO, Y., CHEN, S. Removal of *p*-xylene from an air stream in a hybrid biofilter. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 288–295, 2006.

YOON, IN-KIL e CHANG-HOPARK. Effects of Gas Flow Rate, Inlet Concentration and Temperature on Biofiltration of Volatile Organic Compounds in a Peat-Packed Biofilter. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 93, n. 2, p. 165-169, 2002.

ZAROOK, S. M.; SHAIKH, A. A.; ANSAR, Z.; BALTZIS, B. C. Biofiltration of volatile organic compound (VOC) mixtures under transient conditions. *Chemical Engineering Science*, vol. 52, n. 21 22, p. 4135-4142, 1997.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - TABELAS E GRÁFICOS REFERENTES ÀS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C, DAS MISTURAS DE GASOLINA COM 40, 60 E 80% DE ETANOL E DO ETANOL PURO

TABELA 27 - DADOS DE CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C

Concentração (g.m ⁻³)	Área (10 ³ mV)					número de picos
	área 1	área 2	área 3	desvio padrão	média	
0,75	31,443	28,871	27,990	1,79	29,43	12
1,50	83,602	76,950	79,270	3,38	79,94	17
2,25	106,544	109,174	117,830	5,91	111,18	22
3,00	161,605	153,410	163,530	5,37	159,52	31
3,75	195,597	200,737	nd	3,63	198,17	35
4,50	232,960	228,121	nd	3,42	230,54	36
5,25	287,603	285,880	294,809	4,74	289,43	41
6,00	321,141	347,921	nd	18,94	334,53	45
6,75	365,470	393,676	nd	19,94	379,57	46
7,50	448,454	435,871	442,325	6,29	442,22	49
8,25	487,149	467,505	463,089	12,81	472,58	59
9,00	589,315	531,805	nd	40,67	560,56	62

*nd – não determinado

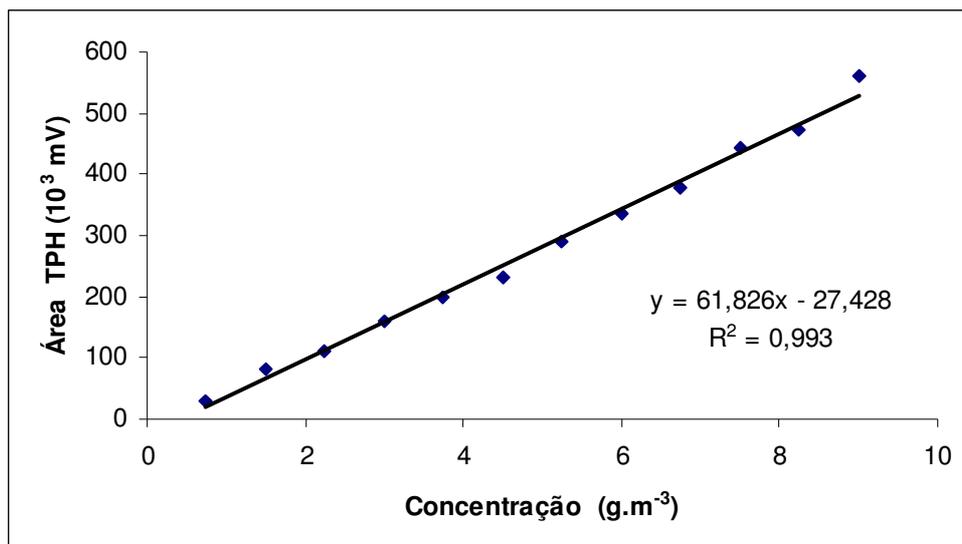


FIGURA 42 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GASOLINA C PARA CONCENTRAÇÕES DE 0,75 A 9 g.m⁻³

TABELA 28: DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA MISTURA 60% GASOLINA/40% ETANOL

Concentração (g.m ⁻³)	Área (10 ³ mV)				número de picos
	área 1	área 2	área 3	média	
0,5	53441	55083	55134	54553	20
1,0	103416	105171	109505	106031	22
2,0	207344	217568	218114	214342	39
4,0	418463	428798	nd	423631	57
5,0	Nd	533091	546306	529795	60
6,0	602460	607747	622935	611047	67
8,0	854848	890708	nd	872778	75
10,0	1057831	1111454	nd	1084643	83

nd: não definido

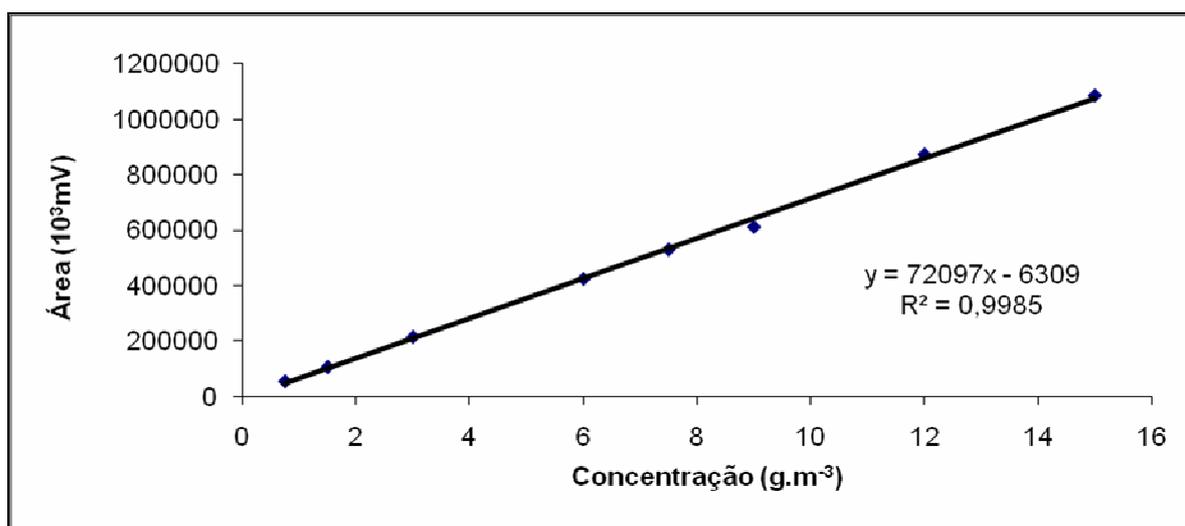


FIGURA 43 - GRÁFICO CURVA DE CALIBRAÇÃO DA COMBINAÇÃO 60% GASOLINA 40% ETANOL, PARA CONCENTRAÇÕES DE 0,5 A 10 g.m⁻³

TABELA 29 - DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA 40% GASOLINA A/60%ETANOL

Concentração (g.m ⁻³)	Área (10 ³ mV)				número de picos
	área 1	área 2	área 3	média	
1,5	92262	103322	104458	100680	22
4,5	312211	nd	328591	320401	41
7,5	nd	553909	572951	563430	54
10,5	721367	772282	nd	746824	63
13,5	930868	944465	997888	957740	70
16,5	1243500	nd	1292225	1267863	77
19,5	1482030	1490735	1510860	1494542	85
22,5	1666582	1681268	1683130	1676984	91
25,5	1827952	1834585	1880556	1847698	94
28,5	2002932	2061297	2008142	2024124	96
31,5	2263516	2266141	2268202	2265953	100

nd: não definido

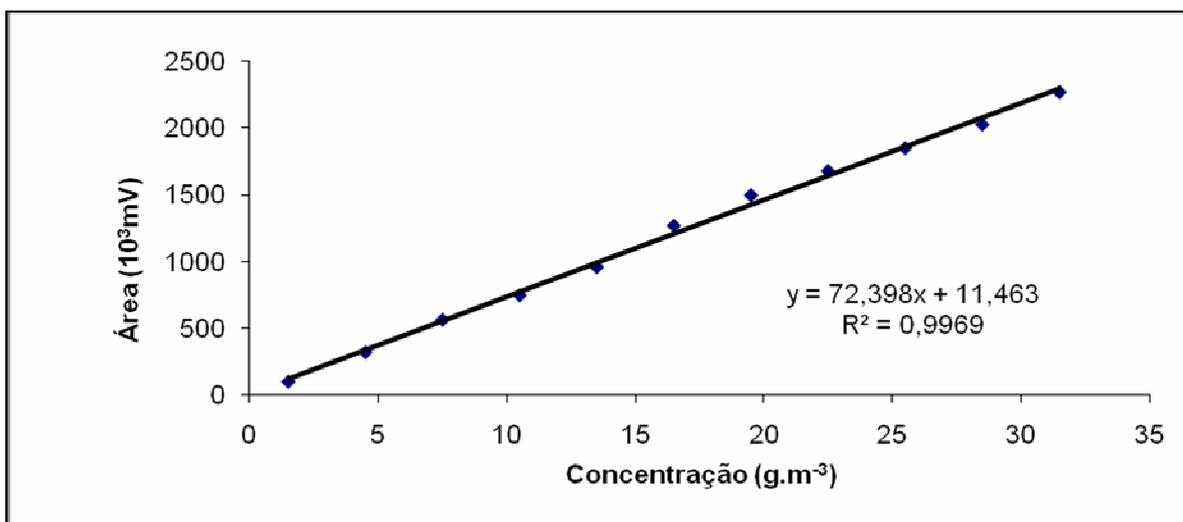


FIGURA 44 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA COMBINAÇÃO 40% GASOLINA 60% ETANOL, PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 1,5 A 31,5 g.m⁻³

TABELA 30 - DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA 20% GASOLINA A/80% ETANOL

Concentração (g.m ⁻³)	Área (10 ³ mV)				número de picos
	área 1	área 2	área 3	média	
1	91558	93157	93191	92635	14
3	262778	277710	278691	273059	20
5	nd	445189	468575	456882	24
7	655623	666554	666754	662977	34
9	841390	880207	899760	873785	48
11	959696	994278	nd	976987	49
13	1195665	1248853	1260992	1235170	52
15	1327654	nd	1385785	1356719	56
17	nd	1544855	1633953	1589409	57
19	1800583	1827124	1854021	1827242	61

*nd: não definido

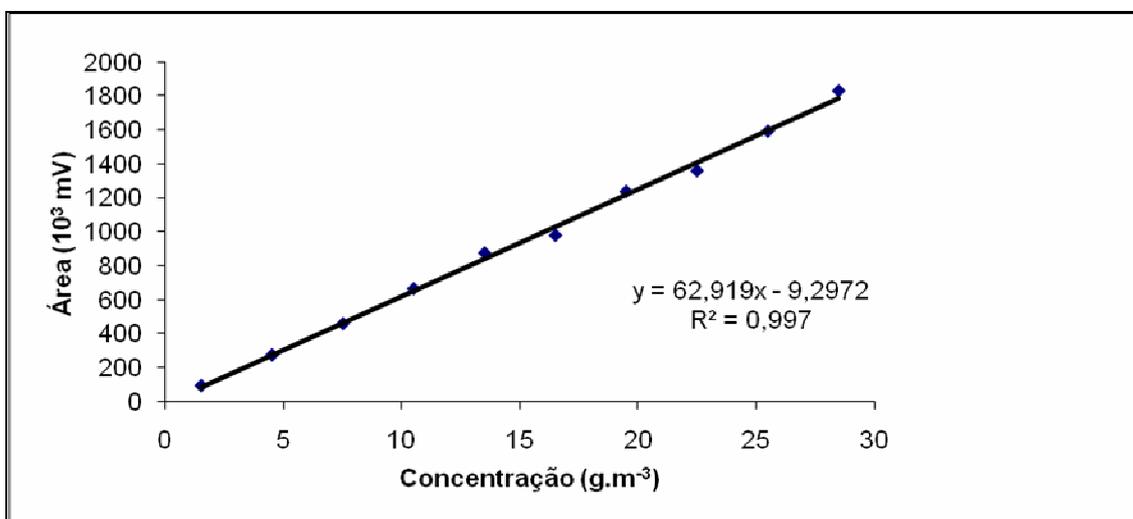


FIGURA 45 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA COMBINAÇÃO 20% GASOLINA 80% ETANOL, PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 1,5 A 28,5 g.m⁻³

TABELA 31 - DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA 100% DE ETANOL

Concentração (g.m ⁻³)	Área (10 ³ mV)				número de picos
	área 1	área 2	área 3	média	
0,75	41977	42354	45906	43412	2
1,5	82960	84260	90086	85768	2
7,5	418837	424453	455747	433012	2
13,5	736395	772120	795659	768058	2
19,5	1050119	1060164	nd	1055142	2
25,5	1327790	1341668	1354445	1341301	3
31,5	1811643	1818094	1893928	1841221	3
37,5	2138558	2161252	2116232	2172014	4
43,5	2381699	2488764	2536221	2472561	4
49,5	2737652	2920757	nd	2829205	4
55,5	3339238	3374674	3381609	3365174	4
61,5	3557210	3615044	nd	3586127	4

*nd: não definido

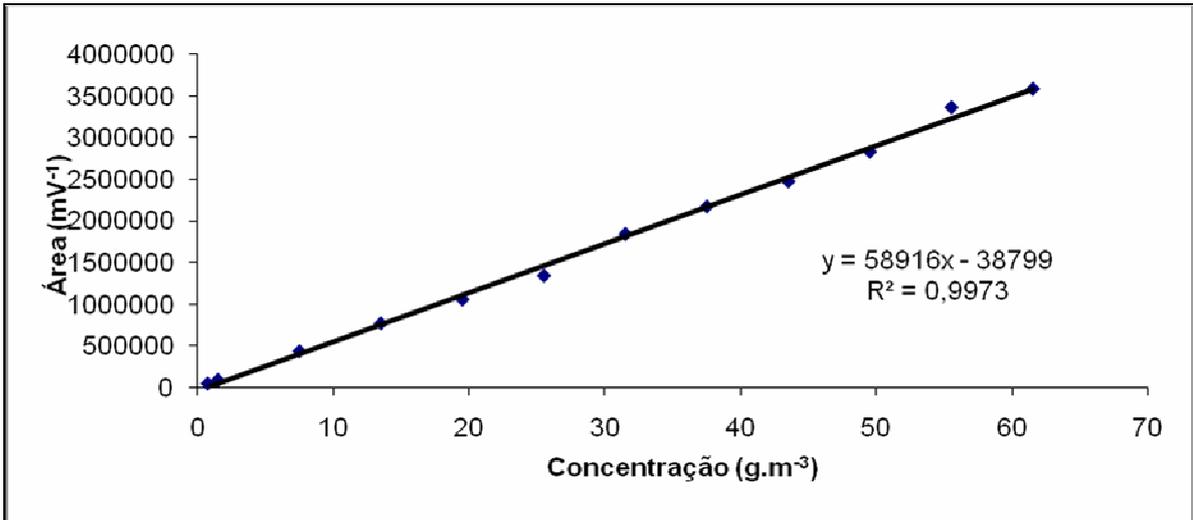


FIGURA 46 - GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ETANOL, PARA CONCENTRAÇÕES ENTRE 0,75 E 61,5 g.m⁻³

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)