

MARCOS LOPES DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE UM BIOFILTRO PILOTO PARA
DESODORIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS DO SETOR PETROQUÍMICO**

Florianópolis – SC

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

MARCOS LOPES DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE UM BIOFILTRO PILOTO PARA
DESODORIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS DO SETOR PETROQUÍMICO**

*Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental da Universidade Federal de
Santa Catarina, como requisito para
obtenção do título de mestre em
Engenharia Ambiental.*

Orientador: Prof. Dr. Paulo Belli Filho

Florianópolis – SC

2007

De Souza, Marcos Lopes

Avaliação de um biofiltro piloto para desodorização de compostos orgânicos do setor petroquímico.

Marcos Lopes de Souza, Florianópolis – 2007.

xiii, 148f

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental na área de Tecnologias de Saneamento Ambiental.

Título em inglês: Evaluation of a pilot-scale biofilter for the deodorization of volatile organic compounds from petrochemical sector.

1. Biofiltro 2. Odor 3. COV 4. Olfatometria 5. Cromatografia gasosa

**“AVALIAÇÃO DE UM BIOFILTRO PILOTO PARA DESODORIZAÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS DO SETOR PETROQUÍMICO”**

MARCOS LOPES DE SOUZA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Prof^ª. Dr^ª. Rejane Helena Ribeiro da Costa

Prof^ª. Dr^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares
(Coordenador do programa)

Prof. Dr. Paulo Belli Filho
(orientador)

Florianópolis, SC – Brasil

Abril de 2007

Hoje, 28/02/2007, quatro anos sem o mestre de minha vida: meu pai Julio. Eis a frase que ele mais gostava e que orienta meu caminho:

“O senhor é meu pastor, e nada me falta”.

Salmo 22.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela dádiva da vida e pela motivação nesta caminhada.

Ao prof. Paulo Belli Filho, pela valiosa orientação e acima de tudo pela relação de amizade.

Ao prof. Henrique de Melo Lisboa, pelas contribuições na confecção desta pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e aos docentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental pelos ensinamentos transmitidos.

À banca examinadora: Prof. Henry Xavier Corseuil, Prof^a. Rejane Helena Ribeiro da Costa, Prof^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira pela disponibilidade.

Ao meu colega Gilson Rodrigo de Miranda pelo apoio na realização das análises físico-químicas.

Aos bolsistas do laboratório de olfatometria: Marina Lisboa, Priscila Campos e Bruno Sidnei pela colaboração com a pesquisa ao longo do período de monitoramento do experimento.

A todas as pessoas que fizeram parte do corpo de jurados das análises olfatométricas, em especial à Janaína, Marlon, Ana Letícia, Débora, Taísa, Mariana e Cláudia.

Aos meus queridos amigos: José Luis, Carlos José, Deise Paludo, Israel Fernandes, Mariele Jungles, Iracema Maia, Lucas Scremim, Vanessa Santos, Flávia Cabral, Flávia Tavares, José Barrios, Alexandre Machado, Diogo Vargas, Eliane e Arlete.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

À Soraya Vieira pelo companheirismo marcante.

À toda minha família, em especial minha mãe Maria Emília.

SUMÁRIO

RESUMO	10
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS	15
I INTRODUÇÃO	16
II OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. EFEITOS DAS EMISSÕES ODORÍFERAS SOBRE A SAÚDE	20
3.2 ODOR	21
3.2.2 SISTEMA OLFATIVO HUMANO	21
3.2.3 PRINCIPAIS FONTES ODORANTES	23
3.2.4 PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ODORANTES	24
3.2.5 CARACTERÍSTICAS DOS ODORES	25
3.2.6 MEDIÇÃO DOS ODORES	30
3.2.7 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA REFERENTE À EMISSÃO DE ODORES	37
3.3. ASPECTOS DOS COV DA GASOLINA	38
3.4. PROCESSOS BIOLÓGICOS PARA O TRATAMENTO DE ODORES	40
3.4.1 BIOPERCOLADOR OU LEITO BACTERIANO	42
3.4.2 BIOLAVADOR	43
3.4.3 BIOFILTRO	44
3.5 RESULTADOS DE EXPERIMENTOS UTILIZANDO BIOFILTRAÇÃO PARA REDUÇÃO DE COV	55
IV MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 DESCRIÇÃO DO PROJETO PILOTO	56
4.2 MATERIAL SUPORTE	58

4.3 MONITORAMENTO	59
4.3.1 UMIDADE	59
4.3.2 pH	60
4.3.3 TEMPERATURA	60
4.3.4 PERDA DE CARGA	60
4.4 CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO	61
4.5 ETAPAS DO EXPERIMENTO	62
4.5.1 <i>TESTE DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO MATERIAL SUPORTE</i>	62
4.5.2 <i>TESTE DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DO MATERIAL SUPORTE</i>	63
4.5.3 <i>BIOFILTRAÇÃO</i>	63
4.6 PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM	65
4.6.1 <i>AMOSTRAGEM PARA ANÁLISE OLFATOMÉTRICA</i>	65
4.6.2 <i>AMOSTRAGEM PARA ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA</i>	66
4.7 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES	68
4.7.1 <i>ANÁLISE OLFATOMÉTRICA</i>	68
4.7.2 <i>ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA</i>	77
4.7.3 <i>ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS</i>	79
V RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1. TESTE DE ADSORÇÃO	80
5.1.1 <i>CONCENTRAÇÃO DO ODOR SEGUNDO A NORMA ASTM-E679-91</i>	80
5.1.2 <i>CONCENTRAÇÃO DO ODOR SEGUNDO A NORMA CEN 13725</i>	82
5.1.3 <i>INTENSIDADE DO ODOR</i>	82
5.1.4 <i>QUALIDADE DO ODOR</i>	83
5.1.5 <i>HEDONICIDADE DO ODOR</i>	84
5.1.6 <i>INCÔMODO DO ODOR</i>	85
5.1.7 <i>AVALIAÇÃO QUÍMICA QUALITATIVA</i>	86
5.2. TESTE DE ABSORÇÃO	88
5.2.1 <i>CONCENTRAÇÃO DO ODOR SEGUNDO A NORMA ASTM-E679-91</i>	89
5.2.2 <i>CONCENTRAÇÃO DO ODOR SEGUNDO A NORMA CEN 13725</i>	90
5.2.3 <i>INTENSIDADE DO ODOR</i>	90
5.2.4 <i>QUALIDADE DO ODOR</i>	91
5.2.5 <i>HEDONICIDADE DO ODOR</i>	92
5.2.6 <i>INCÔMODO DO ODOR</i>	93
5.2.7 <i>AVALIAÇÃO QUÍMICA QUALITATIVA</i>	94

5.3. BIOFILTRAÇÃO	96
5.3.1 <i>PRIMEIRA ETAPA: BIOTRATAMENTO SEM INOCULAÇÃO</i>	96
5.3.2 <i>SEGUNDA ETAPA: BIOTRATAMENTO COM INOCULAÇÃO DO MATERIAL SUPORTE</i>	103
5.3.3 <i>TEMPERATURA, UMIDADE, PH E PERDA DE CARGA</i>	122
5.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	123
5.4.1 <i>ANÁLISE DESCRITIVA DOS DADOS</i>	123
5.4.2 <i>ANÁLISE INFERENCIAL DOS DADOS</i>	125
5.4.3 <i>CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS</i>	126
VI CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	130
6.1 CONCLUSÕES	130
6.2 RECOMENDAÇÕES	133
VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
VIII ANEXOS	144

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

RESUMO

A poluição odorífera tem gerado diversos conflitos entre as fontes de emissão e a população afetada. Odores desagradáveis são provenientes de inúmeras fontes, dentre as quais a indústria petrolífera. Os parques industriais de derivados de petróleo emitem diversos compostos orgânicos voláteis (COV), muitos de natureza odorífera. A biofiltração, a qual é uma tecnologia de baixo custo para desodorização, foi utilizada para reduzir odores de gasolina comercial gerados a partir de uma fonte sintética. Um biofiltro em escala piloto utilizando turfa como material suporte, foi monitorado durante 140 dias a uma taxa de aplicação superficial (TAS) de $62 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ e um tempo de contato (TC) de 52 segundos. A umidade mantida no leito variou entre 50 e 60% e o pH médio foi de 5,4. As amostragens semanais do gás odorante bruto e do gás tratado permitiram avaliar a eficiência do sistema através de análises olfatométricas e análises físico-químicas. Através da olfatometria, um corpo de jurados composto entre seis e dez pessoas avaliaram os seguintes parâmetros relativos a um estudo de impacto de odor: concentração, intensidade, qualidade, hedonicidade e nível de incômodo. As análises físico-químicas foram realizadas por uma unidade de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa. Estas análises permitiram a identificação dos compostos presentes nas amostras pré e pós-tratamento, bem como a avaliação da redução da concentração e do número de compostos proporcionada pela biofiltração. Após 140 dias de operação a redução da concentração do odor foi de 87%, a intensidade do odor da amostra tratada foi fraca, a hedonicidade foi agradável e o nível de incômodo foi nulo. As concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram reduzidas respectivamente em :89,98%, 46,43%, 25,0% e 68,60%. A quantidade de compostos foi reduzida significativamente de 65 para a amostra contendo o gás odorante bruto para 16 compostos presentes na amostra tratada. A biofiltração mostrou-se uma alternativa promissora no combate às emissões odoríferas provenientes do setor petrolífero.

PALAVRAS – CHAVE: Biofiltração; odor; COV; olfatometria; cromatografia gasosa.

DE SOUZA, M, L. **Evaluation of a pilot-scale biofilter for the deodorization of volatile organic compounds from petrochemical sector.** Master's degree in Environmental Engineering. Program of Post-graduation in Environmental Engineering. Federal University of Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

ABSTRACT

Malodorous atmospheric emissions have been the cause of a number of conflicts between their emission sources and the affected population. There are many different sources of odor emissions, and petrochemical companies are an example of such. Petroleum-derived fuels are formed by a large number of volatile organic compounds (VOC), and many of those are odoriferous. The biofiltration, which is a technology of low cost for deodorization, was used to reduce commercial gasoline odors generated from a synthetic source. One biofilter in pilot-scale using turf as material support was monitored during 140 days to a tax of superficial application (TAS) of $62 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ and a time of contact (TC) of 52 seconds. The humidity kept in the bed varied between 50 and 60% and the pH average were of 5,4. Weekly samples of raw and treated gas had allowed to evaluate the efficiency of the system through olfactometric and physical-chemical analyses. Through the olfactometry, an olfactometric jury composed between six and ten people had evaluated the following relative parameters to a study of odor impact: concentration, intensity, quality, hedonic character, and annoyance level. The analyses physical-chemical had been carried through by chromatography unit coupled with a mass spectrometer. The physical-chemical analyses were conducted in order to identify the compounds present in the samples collected before and after treatment, and to evaluate the concentration reduction of the odorous compounds through biofiltration. After 140 days of operation, the observed odor concentration reduction was of 87%. The treated gas had weak odor intensity, a pleasant hedonic value and the annoyance level was inexistent. The benzene, toluene, ethyl benzene and xylene concentrations were reduced in 89,98%, 46,43%, 25,0% and 68,60%, respectively. The amount of compounds was reduced significantly of 65 for the sample contends the raw gas for 16 compounds gifts in the treated sample. The biofiltration revealed a promising alternative in the treatment the odoriferous emissions proceeding from the petrochemical sector.

KEYWORDS: Biofiltration; odor; VOC; olfactometry; gas chromatography.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: A: EPITÉLIO OLFATIVO HUMANO; B: CÍLIO OLFATIVO	22
FIGURA 2: APARELHO OLFATIVO HUMANO	23
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA LEI DE STEVENS	26
FIGURA 4: FATOR DE DILUIÇÃO.	27
FIGURA 5: RODA DE DESCRIÇÃO DOS ODORES.	29
FIGURA 6: ESCALA HEDÔNICA	30
FIGURA 7: ESQUEMA DA DILUIÇÃO DE UM OLFATÔMETRO.	34
FIGURA 8: FORMAS ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS BTEX	39
FIGURA 9: ESQUEMA DE UM BIOPERCOLADOR	43
FIGURA 10: ESQUEMA DE UM BIOLAVADOR	44
FIGURA 11: ESQUEMA DE UM BIOFILTRO DO TIPO FECHADO.	45
FIGURA 12: MECANISMOS DA BIOFILTRAÇÃO.	46
FIGURA 13: ESQUEMA DO BIOFILTRO PILOTO	56
FIGURA 14: ESTRUTURA DO BIOFILTRO PILOTO	57
FIGURA 15: DETALHE DO MATERIAL SUPORTE UTILIZADO NO BIOFILTRO.	59
FIGURA 16: ESQUEMA E DETALHE DO MANÔMETRO UTILIZADO	60
FIGURA 17: AMOSTRAGEM NA ENTRADA E SAÍDA DO REATOR, COM SACO TEDLAR [®]	66
FIGURA 18: ESQUEMA DE UM CARTUCHO ADSORVENTE DE COV PARA ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA.	67
FIGURA 19: AMOSTRAGEM COM CARTUCHO ADSORVENTE PARA ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA.	68
FIGURA 20: OLFATÔMETRO E JÚRI OLFATOMÉTRICO	69
FIGURA 21: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO OLFATÔMETRO.	70
FIGURA 22: PAINEL DE VOTAÇÃO DO OLFATÔMETRO	71
FIGURA 23: ANÁLISE DA INTENSIDADE DO ODOR	74
FIGURA 24: PERCEPÇÃO DIRETAMENTE NA ENTRADA E SAÍDA DO BIOFILTRO.	77
FIGURA 25: DESSORÇÃO TÉRMICA AUTOMÁTICA, CROMATOGRAFIA GASOSA, ESPECTROMETRIA DE MASSA	78
FIGURA 26: DTA, CG, EM	78
FIGURA 27: CONCENTRAÇÃO DO ODOR NA ENTRADA E SAÍDA DO BIOFILTRO PARA O TESTE DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO MATERIAL SUPORTE SEGUNDO A NORMA ASTM-E679-91.	81
FIGURA 28: CONCENTRAÇÃO DO ODOR NA ENTRADA E SAÍDA DO BIOFILTRO PARA O TESTE DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO MATERIAL SUPORTE SEGUNDO A NORMA CEN 13725.	82
FIGURA 29: INTENSIDADE DO ODOR PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA TURFA.	83
FIGURA 30: QUALIDADE DO ODOR PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA TURFA.	84
FIGURA 31: HEDONICIDADE DO ODOR PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA TURFA.	85
FIGURA 32: INCÔMODO DO ODOR PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA TURFA.	86
FIGURA 33: CROMATOGRAMAS REFERENTES AO TESTE DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA TURFA	88

FIGURA 34: CONCENTRAÇÃO DO ODO NA ENTRADA E SAÍDA DO BIOFILTRO PARA O TESTE DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DO MATERIAL SUPORTE SEGUNDO A NORMA ASTM-E679-91.	89
FIGURA 35: CONCENTRAÇÃO DO ODO NA ENTRADA E SAÍDA DO BIOFILTRO PARA O TESTE DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DO MATERIAL SUPORTE SEGUNDO A NORMA CEN 13725.	90
FIGURA 36: INTENSIDADE DO ODO PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DA TURFA.	91
FIGURA 37: QUALIDADE DO ODO PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA TURFA.	92
FIGURA 38: HEDONICIDADE DO ODO PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DA TURFA.	93
FIGURA 39: INCÔMODO DO ODO PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DA TURFA.	94
FIGURA 40: CROMATOGRAMAS REFERENTES AO ODO BRUTO PARA O TESTE DE ABSORÇÃO DA TURFA.	95
FIGURA 41: CONCENTRAÇÃO DO ODO NA ENTRADA E SAÍDA DO BIOFILTRO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO SEM INOCULAÇÃO DO MATERIAL SUPORTE SEGUNDO A NORMA ASTM E679-91.	97
FIGURA 42 : CONCENTRAÇÃO DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO SEM INOCULAÇÃO SEGUNDO A NORMA CEN 13725.	98
FIGURA 43: INTENSIDADE DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO SEM INÓCULO.	99
FIGURA 44: QUALIDADE DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO SEM INÓCULO.	100
FIGURA 45: HEDONICIDADE DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO SEM INÓCULO.	102
FIGURA 46: INCÔMODO DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO SEM INÓCULO.	103
FIGURA 47: CONCENTRAÇÃO DO ODO NA ENTRADA E SAÍDA DO BIOFILTRO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO COM INOCULAÇÃO DO MATERIAL SUPORTE SEGUNDO A NORMA ASTM E679-31.	104
FIGURA 48: CONCENTRAÇÃO DO ODO, SEGUNDO NORMA ASTM E679-91, EM 140 DIAS DE FUNCIONAMENTO DO BIOFILTRO.	106
FIGURA 49: CONCENTRAÇÃO DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO APÓS INOCULAÇÃO DO MATERIAL SUPORTE SEGUNDO A NORMA CEN 13725.	107
FIGURA 50: CONCENTRAÇÃO DO ODO, SEGUNDO NORMA CEN 13725, EM 140 DIAS DE FUNCIONAMENTO DO BIOFILTRO.	107
FIGURA 52: INTENSIDADE DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO AO LONGO DE 140 DIAS DE OPERAÇÃO.	109
FIGURA 53: QUALIDADE DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO COM INÓCULO.	110
FIGURA 54: COMPORTAMENTO DA QUALIDADE DO ODO AO LONGO DE 140 DIAS DE FUNCIONAMENTO.	111
FIGURA 55: HEDONICIDADE DO ODO PARA A ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO COM INÓCULO.	111
FIGURA 56: COMPORTAMENTO DA QUALIDADE DO ODO AO LONGO DE 140 DIAS DE FUNCIONAMENTO.	112
FIGURA 57: INCÔMODO DO ODO PARA ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO COM INÓCULO.	113
FIGURA 58: INCÔMODO DO ODO AO LONGO DE 140 DIAS DE FUNCIONAMENTO.	113
FIGURA 59: CROMATOGRAMA REFERENTES AO GÁS ODOANTE BRUTO DO DIA 18 DE OUTUBRO.	115
FIGURA 60: CROMATOGRAMA REFERENTE AO GÁS ODOANTE TRATADO DO DIA 18 DE OUTUBRO.	115
FIGURA 61: CROMATOGRAMAS REFERENTES AOS PONTO P1, P2, P3, P4 E P5 EM 22 DE NOVEMBRO.	117
FIGURA 62: CROMATOGRAMA REFERENTE AO GÁS ODOANTE BRUTO DO DIA 22 NOVEMBRO.	118
FIGURA 63: CROMATOGRAMA REFERENTE AO GÁS ODOANTE TRATADO DO DIA 22 DE NOVEMBRO.	118
FIGURA 64: PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO BENZENO AO LONGO DO BIOFILTRO.	120

FIGURA 65: PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO TOLUENO AO LONGO DO BIOFILTRO.	121
FIGURA 66: PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO ETILBENZENO AO LONGO DO BIOFILTRO.	121
FIGURA 67: PERFIL DE DEGRADAÇÃO DOS XILENOS AO LONGO DO BIOFILTRO.	122
FIGURA 68: TEMPERATURA E UMIDADE AO LONGO DA ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO.	122
FIGURA 69: PERDA DE CARGA E PH AO LONGO DA ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO.	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PRINCIPAIS FONTES DE ODORES NO AMBIENTE	24
TABELA 2: QUALIDADE DE ALGUNS COMPOSTOS ODORANTES	29
TABELA 3: MÉTODOS ANALÍTICOS DE COMPOSTOS ODORANTES	31
TABELA 4: VELOCIDADE DE BIODEGRADAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS ODORANTES	41
TABELA 5: CRITÉRIOS PARA CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS DE DESODORIZAÇÃO	42
TABELA 6: PARÂMETROS PARA DIMENSIONAMENTO DE BIOFILTROS	51
TABELA 7: RESULTADO DE EXPERIMENTO PARA REDUÇÃO DE COV	55
TABELA 8: LAUDO DE ANÁLISE DA TURFA <i>IN NATURA</i>	59
TABELA 9: VOLUME DE ÁGUA ADICIONADO NA SUPERFÍCIE DO MATERIAL SUPORTE	63
TABELA 10: VOLUME DE INÓCULO ADICIONADO AO BIOFILTRO	64
TABELA 11: CARACTERÍSTICAS DOS CARTUCHOS DE COLETA	67
TABELA 12: INTENSIDADE DO ODOR SEGUNDO PROCEDIMENTO DO N-BUTANOL	73
TABELA 13: ADAPTAÇÃO DA RODA DE DESCRIÇÃO DOS ODORES.	74
TABELA 14: ESCALA DE INCÔMODO DE UM ODORE	76
TABELA 15: ESTATÍSTICAS DESCRITIVAS DOS PARÂMETROS PARA O TRATAMENTO SEM INÓCULO	124
TABELA 16: ESTATÍSTICAS DESCRITIVAS DOS PARÂMETROS PARA O TRATAMENTO COM INÓCULO	124
TABELA 17: RESULTADOS DA ANOVA PARA AS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO	125
TABELA 18: INTERPRETAÇÃO DAS CORRELAÇÕES DE PEARSON	126
TABELA 19: CORRELAÇÕES DE PEARSON E RESPECTIVOS VALORES P PARA ETAPA DA BIOFILTRAÇÃO SEM INÓCULO - SI	127
TABELA 20: CORRELAÇÕES DE PEARSON E RESPECTIVOS VALORES P PARA ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO COM INÓCULO - CI	127
TABELA 21: CORRELAÇÕES DE PEARSON E RESPECTIVOS VALORES P PARA ETAPA TOTAL DA BIOFILTRAÇÃO	128
TABELA 22: CORRELAÇÕES DE SPEARMAN PARA SEM INÓCULO - SI	129
TABELA 23: CORRELAÇÕES DE SPEARMAN PARA COM INÓCULO - CI	129
TABELA 24: CORRELAÇÕES DE SPEARMAN PARA A ETAPA TOTAL DA BIOFILTRAÇÃO	129

LISTA DE ABREVIATURAS

AFNOR - *Associação Francesa de Normatização*

ASTM - *Sociedade Americana para Testes de Materiais*

BTEX - *Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos*

CEN - *Comissão Européia de Normatização*

CG/MS - *Cromatografia Gasosa e Espectrofotometria de Massa*

CIDASC - *Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina*

Cmolc/l – *Centimol por litro*

C_{od} - *Concentração do odor*

COV - *Composto Orgânico Volátil*

CUM - *Comunidade Urbana de Montreal*

CV - *Coefficiente de variância*

DV - *Desvio padrão*

EROM - *Massa de odor de referência européia*

EZ₅₀ - *Estimação dos Limites de Percepção do júri*

EZ_{50p} - *Estimação dos Limites de Percepção Pessoal*

II - *Índice de incômodo*

IO - *Intensidade do odor*

K₅₀ – *Concentração do odor*

LPO - *Limite de Percepção Olfativo*

OMS - *Organização Mundial de Saúde*

Pe - *Pearson*

Sp - *Spearman*

TAS - *Taxa de aplicação Superficial*

TC - *Tempo de Contato*

UO/m³ - *Unidade de Odor por metro cúbico*

USEPA - *Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos*

VDI - *Associação Alemã de Engenharia*

I INTRODUÇÃO

Desde que surgiram os primeiros ancestrais do homem, há aproximadamente um milhão de anos, estes têm atuado de forma transformadora e, muitas vezes, predatória sobre a natureza. A partir da descoberta do fogo, aproximadamente 800 mil anos antes de Cristo, o Homem passou a contribuir de forma atuante, porém não consciente, para a deterioração da qualidade do ar e a sofrer as conseqüências desse ato (SALDIVA *et al.*, 2006).

O aumento da consciência ambiental aliada aos direitos de um ambiente saudável faz com que cada vez mais pessoas reclamem de desconfortos ambientais. Atualmente se faz necessária à realização de estudos sobre os possíveis efeitos que em longo prazo a contaminação atmosférica pode produzir sobre diferentes ecossistemas, sobre o clima e sobre a estratosfera.

O desenvolvimento industrial, urbano e agrícola tem originado em todo o mundo um aumento crescente da emissão de poluentes atmosféricos. O acréscimo das concentrações atmosféricas destas substâncias, a sua deposição no solo, nos vegetais e nos materiais é responsável por danos na saúde, redução da produção agrícola, danos nas florestas, degradação de construções e de uma forma geral origina desequilíbrios nos ecossistemas.

A poluição do ar tem originado nas últimas décadas uma preocupação entre a comunidade científica e na sociedade em geral. Hoje, parte da poluição atmosférica é fruto de um crescimento acelerado e sem critérios ambientais da industrialização e da urbanização. Dentre os poluentes atmosféricos, os compostos responsáveis por maus odores aparecem como uma fonte de contaminação ambiental. A aproximação cada vez mais freqüente entre a população e fontes odorantes, faz com que surjam incômodos, reclamações, preocupações com a saúde e até mesmo conflitos. A presença de substâncias odoríferas no ar é uma freqüente fonte de reclamação do público junto aos órgãos ambientais.

O aumento das reclamações provocadas por desconfortos ambientais associados à emissão de odores, estimulou o interesse no desenvolvimento de técnicas que quantifiquem e ainda o desenvolvimento de medidas de controle (BELLI, 1995; CARVALHO, 2001; CARMO JR, 2005). De acordo com LE CLOIREC (1991) existem

dois métodos para avaliação dos odores: métodos físico-químicos e métodos sensoriais. Os métodos físico-químicos permitem identificar e quantificar os compostos químicos presentes no ar odorante. Já a medição sensorial utiliza o olfato humano para a medição do efeito global provocado pelo odor.

O combate à poluição atmosférica por gases odoríferos caracteriza-se como um fator de grande importância na busca da conservação do meio ambiente e na implementação de uma política de desenvolvimento sustentável. Processos de tratamento físico-químicos em muitos casos são eficientes para o tratamento de odor, no entanto, os custos de implantação e operação são mais elevados quando comparados aos processos biológicos de tratamento (BELLI *et al.*, 2001). Atualmente, o biotratamento é aplicado com êxito para uma ampla gama de contaminantes e vazões (THALASSO & OLMEDO, 2002).

Os processos biológicos aproveitam a capacidade que os microrganismos possuem para degradar os contaminantes e transformá-los em produtos mais simples. Apresentam baixos custos de investimento e de operação, apresentam uma boa estabilidade operacional, são ambientalmente corretos (não formam produtos finais perigosos) e funcionam em condições ambientais. Um dos processos biológicos para desodorização consiste na biofiltração, que é uma tecnologia viável e ambientalmente sustentável para o tratamento de gases de exaustão para uma variedade de fontes odorantes (BELLI, 1995; BIBEAU; 2000). Biofiltros exigem muito pouco nutrientes suplementares para o aumento e a sustentabilidade dos microrganismos e não produzem poluentes secundários perigosos (CORSI *et al.*, 1995).

Existem diversos compostos responsáveis pela emissão de maus odores, dentre os quais muitos dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV). O uso de processos biológicos, para o tratamento de odores produzidos por COV, corresponde hoje a um avanço para consolidação desta tecnologia, visto que diversos COV são de difícil biodegradabilidade.

Esta pesquisa é justificada pelo fato de que a atual matriz energética baseada nos combustíveis fósseis derivados do petróleo, tem resultado na expansão das indústrias petrolíferas. A indústria do petróleo apresenta vários pontos de emissão de COV odorantes, como tanques de armazenamento, sistema de tratamento de efluentes líquidos através do lançamento de aerossóis, fontes fugitivas entre outras. O

crescimento do setor petroquímico, a urbanização de áreas limítrofes a estas companhias e ainda a implementação de uma legislação ambiental mais rígida acaba por gerar reclamações da população junto aos órgãos ambientais.

Um exemplo deste tipo de conflito ocorreu em abril de 2004, onde o Ministério Público Federal (Procuradoria do Estado de São Paulo) denunciou a SHELL BRASIL LTDA por emitir substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades perceptíveis fora dos limites da base de armazenamento de combustíveis, causando poluição ambiental e danos à saúde da população vizinha a referida base. Neste episódio, conforme consta em relatório, 67% dos moradores reclamaram de odor de gás, gasolina, combustível ou óleo. Outra grande parcela dos moradores reclamava de dores de cabeça, enjôos e tonturas, dentre outros males.

Diante desta questão este experimento integra uma linha adotada pelo Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) e o Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, os quais desenvolvem pesquisas direcionadas a gestão de emissões odorantes integradas ao saneamento ambiental. Os laboratórios supracitados, em 2003, em parceria com a PETROBRÁS (Petróleo Brasileiro S/A) instituíram um projeto denominado “Gestão de odores em refinarias de petróleo”, que inicialmente apresentou um diagnóstico das emissões odoríferas da refinaria Presidente Bernardes em Cubatão – SP. A partir de 2004 foram desenvolvidos estudos para caracterização das emissões odorantes na Unidade de Processamento de Xisto em São Mateus do Sul – PR. Contribuindo com este o processo de gestão da emanção de odores no setor petroquímico, a presente pesquisa pretende apresentar bases científicas que contribuam para a consolidação da biofiltração como alternativa de atenuação dos odores emitidos em unidades de refino de petróleo.

II OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de uma unidade piloto de biofiltração, com turfa como meio suporte, para a redução da emissão de odores provenientes de compostos orgânicos voláteis do setor petroquímico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar parâmetros de implantação e operação de biofiltros para o tratamento de COV da indústria petroquímica;
- Implantar, operar e monitorar um biofiltro com turfa como meio suporte para avaliar a desodorização de constituintes voláteis gerados no setor petroquímico.
- Avaliar a performance do biofiltro através de metodologias olfatométricas e com uso de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. EFEITOS DAS EMISSÕES ODORÍFERAS SOBRE A SAÚDE

O conceito de poluição odorífera está inserido num conceito geral para poluição atmosférica apresentado pela OECD (Organization for Economic Co-operation and Development), a qual define a poluição do ar como:

“A introdução, direta ou indiretamente, pelo homem na atmosfera, de substâncias ou energias que ocasionem conseqüências prejudiciais, de natureza a colocar em perigo a saúde humana, a causar danos aos recursos biológicos e aos sistemas ecológicos, a ofender as convenções ou perturbar as outras utilizações legítimas do meio ambiente”.

O conceito de saúde apresentado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece que saúde abrange um estado de completo bem estar físico, mental e social e não somente um estado de ausência de doenças. Neste âmbito, o desconforto ambiental causado pela poluição odorífera é um fator que afeta a saúde humana.

Sabe-se que os odores desagradáveis provenientes de atividades municipais, industriais e agrícolas podem provocar um impacto significativo sobre a saúde da população exposta. Segundo SHUSTERMAN (1992), os efeitos podem ser fisiológicos, psicológicos ou ambos. Respostas para uma variedade de maus odores podem incluir náusea, vômito, dor de cabeça, perturbação do sono, distúrbio do apetite, irritação do sistema olfativo, incômodo e depressão (GODISH, 1991).

Em seus estudos, ÁLVARES JR *et al.*, (2002) relatam que ainda são muito difíceis de serem avaliados os efeitos dos odores sobre a saúde. No entanto, algumas pesquisas correlacionaram a inalação de uma atmosfera odorante com sintomas de náuseas, vômitos, dores de cabeça, falta de fôlego e tosse, irritação nos olhos, nariz e garganta, inquietação, tristeza e depressão, redução da sensação de bem-estar e do prazer de realização de atividades cotidianas como comer, passear, etc.

Dentre os efeitos de natureza psicológica encontram-se: mudança de humor, ansiedade, diversas reações emotivas, distúrbios no sono e no apetite e alterações de vários tipos de performances intelectuais como a capacidade de aprendizado (SCHIFFMAN *et al.*, 1995). Relata-se ainda que o estresse causado pela exposição

freqüente a um odor desagradável pode acarretar num aumento da pressão arterial, acarretando em hipertensão arterial crônica (SHUSTERMAN, 1992).

3.2 ODOR

O odor pode ser definido, de uma maneira simples, como uma mistura complexa de moléculas químicas voláteis (LE CLOIREC *et al.*, 1991). BELLI e LISBOA (1998) definem o odor como uma mistura de moléculas voláteis de origem orgânica ou mineral com propriedades físico-químicas distintas que afetam sensorialmente a mucosa nasal. Assim, percebe-se apenas as substâncias voláteis e solúveis em água, que evaporam facilmente. CLASSEN (1994) relata que a percepção do odor, não consiste somente na sensação por ele provocada, mas também de experiências e emoções associadas a ele.

3.2.2 Sistema olfativo humano

Segundo MARIANO (2005), a habilidade para sentir ou cheirar um odor é largamente difundida no reino animal. Em muitas espécies, o sentido do olfato desempenha um importante papel na busca por alimento, na atração de indivíduos do sexo oposto para fins de procriação, e em muitos casos na percepção de um perigo próximo. No topo de cada narina encontra-se a mucosa nasal onde os odores são detectados por células receptoras especializadas do epitélio olfativo. Estas células são denominadas neurônios receptores olfativos.

Segundo GOSTELOW *et al.*, (1999), o epitélio olfativo (figura 1a) inclui aproximadamente de 10^7 a 10^8 de células receptoras. Os cílios olfativos (figura 1b) na superfície do epitélio apresentam uma área de contato de aproximadamente 5cm^2 devido à presença de muitas microvilosidades na sua superfície. As células que suportam estes cílios secretam um muco, que retém os compostos odorantes. Os compostos odorantes passam pelo epitélio olfativo e são dissolvidos (transferidos) para o muco a uma taxa que depende de sua solubilidade e da quantidade de células receptoras presentes na mucosa olfativa. Quanto mais solúvel for o agente químico, mais facilmente ele é

dissolvido na camada do muco sendo mais facilmente assimilado pelas moléculas receptoras. Cada molécula cria uma resposta elétrica nos nervos olfativos e o conjunto destas respostas é capaz de especificar um determinado odor e aí são transferidas ao compartimento cerebral, onde haverá o reconhecimento do odor. Este caminho percorrido pelo odor, desde a inspiração até o cérebro, leva menos de 500 milissegundos.

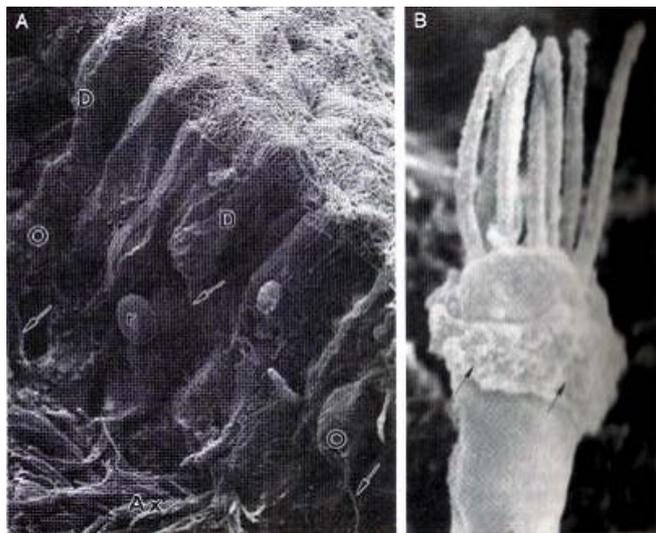


Figura 1: A: Epitélio olfativo humano; B: Cílio olfativo
Fonte: TRISKA, 2003.

GARDNER (1997) afirma que ao respiramos, correntes de ar passam por uma área óssea curva (ossos turbinados) até chegar a uma área de epitélio, de espessura aerodinâmica acidentada, pequena (em torno de 5cm^2 no total), que possui em torno de 10 milhões de células sensoriais, e contém cada uma minúsculos filamentos que se estendem na superfície do epitélio dentro da mucosa úmida. Cada filamento contém uma proteína que é um receptor molecular que interage com as moléculas odoríferas. São milhares de receptores químicos não específicos que podem responder a quase qualquer combinação de compostos químicos. Quando uma interação química ocorre, uma seqüência de eventos é iniciada, envolvendo um *rush* de atividade elétrica no cérebro. E é nele que os sinais dos neurônios olfativos são processados, decodificados e a interpretação do odor se processa. A figura 2 apresenta uma representação do aparelho olfativo humano.

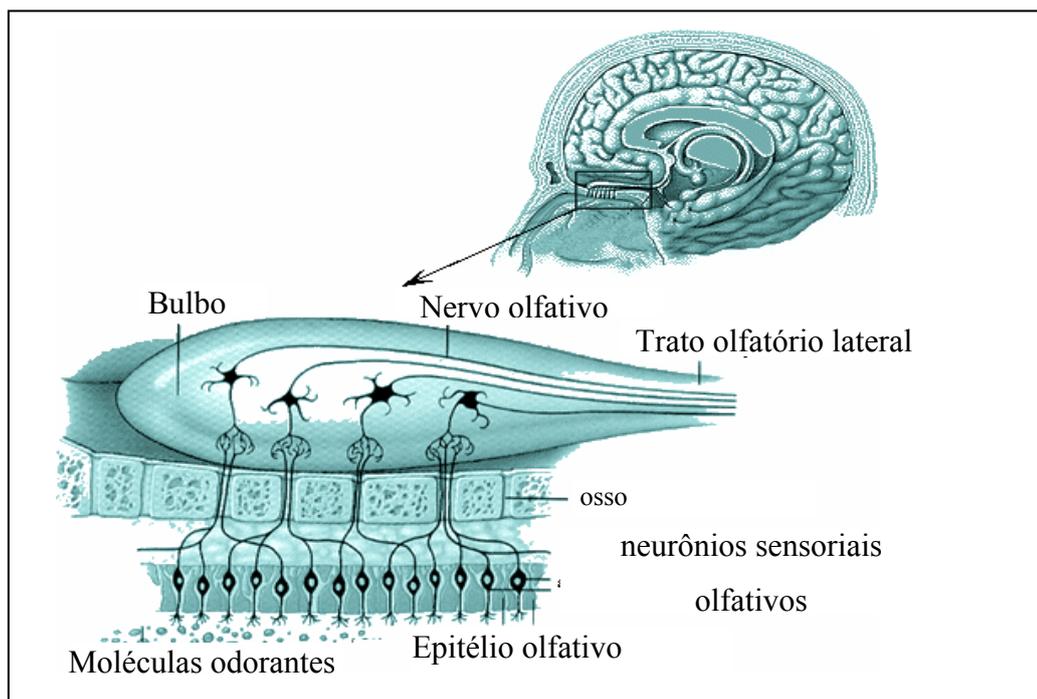


Figura 2: Aparelho olfativo humano
Fonte: TRISKA, 2003

3.2.3 Principais fontes odorantes

Segundo BELLI *et al.*, (2001) os maus odores são provenientes de uma mistura complexa de moléculas sulfurosas (H_2S e mercaptanas), nitrogenadas (NH_3 e aminas), fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos. As emissões dos efluentes odorantes oriundas de fontes naturais e principalmente das atividades antropogênicas resultam de reações químicas e/ou biológicas.

LE CLOIREC (1991) classifica os odores em quatro categorias:

- I. Provenientes da decomposição térmica de compostos orgânicos: indústrias que utilizam a energia como as fundições e fábricas de papel.
- II. Oriundos da decomposição anaeróbia da matéria orgânica: indústrias de alimentos, de leveduras e estações de tratamento de efluentes.
- III. Procedentes da decomposição anaeróbia de produtos animais: fábricas de farinha de peixe e de escamação de ossos.

IV. Originários dos dejetos animais: entre outros, o mais ofensivo são os efluentes da criação de suínos.

Uma grande variedade de atividades urbanas, industriais e agrícolas são fontes de emissão de odores dentro do ar e são suscetíveis de atingir e de afetar a população. A tabela 1 mostra as principais atividades poluidoras atmosféricas por emissão de odores.

TABELA 1: PRINCIPAIS FONTES DE ODORES NO AMBIENTE

Domínio	Tipo de atividade	Tipo de contaminante responsável pelo odor
Município	Depuração de esgotos	Compostos sulfurosos (H ₂ S, mercaptanas, etc.), compostos azotados (NH ₃ , aminas, etc.), outros (ácidos graxos voláteis, aldeídos, etc.).
	Aterro sanitário	Compostos sulfurosos (disulfeto de dimetila, H ₂ S, etc.).
Industrial	Papeleiras	Compostos sulfurosos (H ₂ S, SO ₂ , disulfeto de dimetila, metil-mercaptana), terebentina.
	Refinarias de petróleo	SO ₂ e outros compostos sulfurosos, compostos orgânicos voláteis (COV) variados.
	Fundições	Solventes orgânicos voláteis diversos (SOV)
	Alimentícia	Variáveis.
	Tratamento de superfícies metálicas	Ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc.
	Atelier de pintura	Metil-etil cetona, acetona, tolueno, xileno.
	Plásticos (moldagem, fibras de vidro, extrusão).	Estireno, SOV diversos.
Armazenagem de resíduos perigosos	Variáveis	
Agrícola	Granjas, tratamento de dejetos (e outros fertilizantes orgânicos), armazenamento de dejetos, armazenamento de pesticidas.	NH ₃ , H ₂ S, e outros compostos sulfurosos, aminas, ácidos graxos voláteis, indol, escatol, fenóis, etc.
Ar interno	Ocupantes	Emanações biológicas
	Tabaco	~ 5000 produtos químicos
	Materiais	Formaldeídos e diversos outros COV

Fonte: GUY *et al.*, 2003.

3.2.4 Propriedades dos compostos odorantes

Para que uma substância seja de natureza odorífera existem três elementos básicos a serem considerados (ALEXANDER, 2000):

- I. Volatilidade: capacidade de se evaporar à temperatura e pressão atmosféricas normais, de maneira que a substância possa ser carregada pelo ar dentro das narinas.
- II. Hidrossolubilidade: isto devido ao fato de que as moléculas odorantes precisam se solubilizar no muco que reveste a superfície interior da cavidade nasal e assim alcançar as células olfativas.
- III. Lipossolubilidade: pelo fato das células olfativas serem compostas primariamente de lipídeos e a superfície da membrana celular olfatória também conter lipídeos.

Certas combinações de moléculas odorantes podem ser mais fracas ou mais fortes quando misturadas do que individualmente (ROSS, 1972).

3.2.5 Características dos odores

Para pessoas com uma sensibilidade olfativa normal, odores inalados devem ter quatro características independentes: intensidade, concentração, hedonicidade e qualidade. Para uma completa avaliação dos odores todos estes parâmetros devem ser determinados.

3.2.5.1 Intensidade do odor

Segundo PROKOP (1996); SNEATH (2000); MCGINLEY e MCGINLEY (2002) a intensidade de um odor pode ser entendida como a força deste odor. Depende das características específicas dos compostos percebidos, de sua composição e de sua interação com a mucosa olfativa. A intensidade percebida de um odor é uma função logarítmica da concentração dos gases odorantes, sendo proporcional à sua concentração (figura 3). Esta relação pode ser representada pela equação Lei de Stevens e representada pela equação 1:

$$I(\text{percebida}) = k \times C^n \quad (\text{equação 1})$$

Onde: I: intensidade odorante; C: concentração do odor; k : constante da lei de Stevens; n : parâmetro que representa o crescimento da intensidade em função da constante (valor entre 0,2 e 0,8).

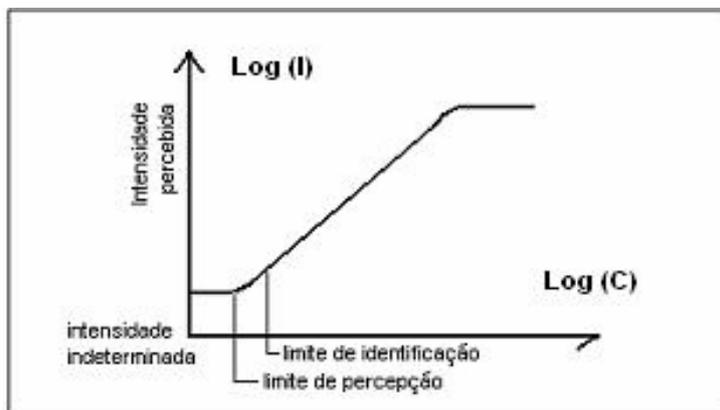


Figura 3: Representação gráfica da lei de Stevens
Fonte: BELLI, 1995.

Qualquer tipo de odor é caracterizado por uma curva que traçará a intensidade olfativa e sua concentração. Essa curva apresenta um patamar inodoro (intensidade indeterminada), localizado abaixo do limite de percepção, e um patamar de saturação. Pode se concluir pela análise da curva de Stevens que quanto mais forte é o odor, menores serão seus limites de identificação e de percepção. Segundo PAGÉ e GUY (1997) para baixas concentrações de gases odorantes, o nariz humano é muito sensível. Para pequenas diferenças na concentração do gás, a intensidade percebida aumenta consideravelmente. Já para altas concentrações de gases odorantes, somente pequenas diferenças serão percebidas em intensidade.

3.2.5.2 Concentração do odor

De acordo com a norma alemã VDI 3882 de 1992 (Verein Deutscher Ingenieure), a concentração odorante de uma amostra deve ser determinada pela diluição com ar neutro até o limite de percepção ser alcançado. O valor numérico da concentração odorante de uma amostra gasosa investigada é dado pelos fluxos

volumétricos da amostra odorante e ar neutro no instante em que o limite de percepção é atingido.

A concentração, ou número limite de odor, é definida como o número de diluições necessárias para que 50% dos membros de um painel de jurados consigam perceber uma amostra odorante de um fluxo de ar puro (BELLI e LISBOA, 1998; LAMBERT *et al.*, 2000; ADEME, 2005). Este valor é também conhecido como fator de diluição ao limite de percepção (K_{50}). Isto na prática significa apresentar uma faixa de amostras diluídas para os membros do júri, abaixo e acima de seus limites de percepção individual (LPI). Onde o limite de percepção individual estimado corresponde à média geométrica do fator de diluição mais alto onde o membro do júri não pode perceber o odor e a próxima diluição onde ele é capaz de percebê-lo. A média geométrica dos LPI's dos componentes do júri corresponde à concentração do odor (SNEATH, 2001).

De acordo com a norma CEN 13725 (1999), a concentração do odor no momento que o painel de jurados atinge o limite de percepção é por definição 1 UO_E/m^3 . A concentração do odor da amostra examinada é então expressa como um múltiplo (igual ao fator de diluição ao limite de percepção (K_{50})) de uma Unidade de Odor Européia (UO_E/m^3) em condições padrões para olfatométrica, conforme mostra a figura 4:

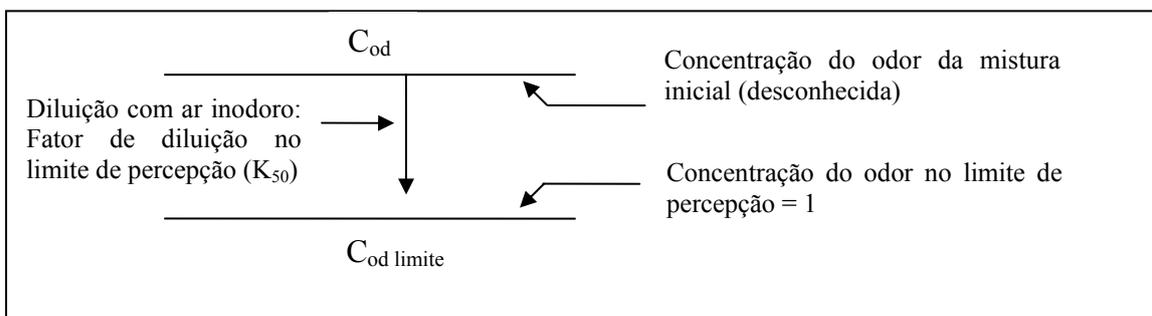


Figura 4: fator de diluição.
Fonte: ADEME, 2005.

A concentração do odor da mistura odorante (C_{od}) aparece mais elevada que a concentração do odor no limite de percepção ($C_{od\ limite}$), que é igual a 1 UO_E/m^3 . A concentração da mistura odorante é então dada diretamente pelo valor do fator de diluição no limite de percepção do júri (K_{50}), conforme a equação 2:

$$C_{od} = C_{od\ limite} \times K_{50} = 1 \times K_{50} \quad (\text{equação 2})$$

Uma UO_E equivale a um valor de referência conhecido como “Massa de Odor de Referência Européia (EROM)”. Um EROM é equivalente à 123 µg n-butanol (CAS 71-36-3), que evaporado dentro de um metro cúbico de gás, produz uma concentração de 0,040 µmol/mol (CEN 13725, 1999).

O equipamento necessário para a determinação da concentração do odor chama-se olfatômetro (ASTM E-679-91, 1991; CEN 13725, 1999; ADEME, 2005). O olfatômetro permite a realização da diluição de uma mistura odorante por um gás inodoro e apresentação da mistura diluída a um painel de jurados, com o objetivo de se determinar o limite de percepção e assim fornecer a concentração do odor da amostra em UO/m³ (HANGARTNER *et al.*, 1988).

3.2.5.3 *Qualidade do odor*

A qualidade do odor é um parâmetro de análise qualitativo utilizado para descrever a sensação odorante. Ou seja, é a propriedade que define e distingue odores de intensidades semelhantes (PROKOP, 1996). Oito descrições são conhecidas para os odores: medicinal, floral, frutífero, vegetal, terra, ofensivo, peixe e químico (LONGHUST, 2001; MCGINLEY e MCGINLEY, 2002). Apesar de possuir um grau de subjetividade agregado, este parâmetro pode ser decisivo em termos de um estudo de impacto ambiental. Isto porque, a descrição de um odor possibilita identificar a fonte odorante em estudos onde existam várias fontes de odores em potencial. A figura 5 apresenta uma categorização das diversas descrições possíveis para um odor:

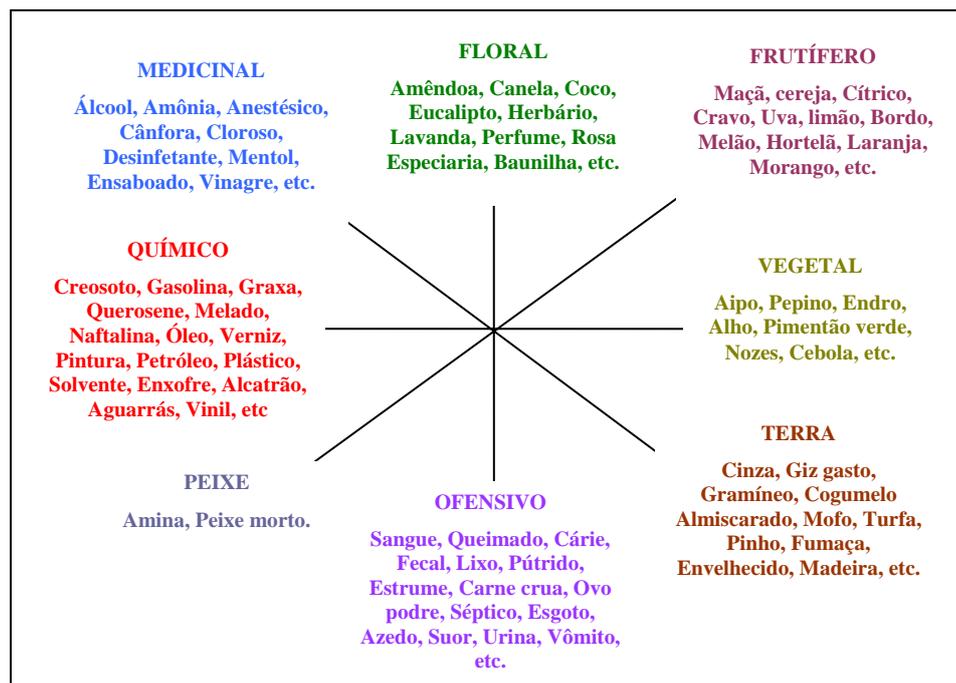


Figura 5: Roda de descrição dos odores.
Fonte: MCGINLEY & MCGINLEY, 2002.

A qualidade do odor é obtida através da resposta do júri, após submetê-lo à amostra odorífera. Usa-se uma linguagem de analogias baseada em interpretações pessoais. A tabela 2 apresenta algumas descrições para alguns compostos odorantes conhecidos.

TABELA 2: QUALIDADE DE ALGUNS COMPOSTOS ODORANTES

GRUPOS	COMPOSTOS	QUALIDADE DO ODOR
Sulfurosos	Sulfeto de hidrogênio	Ovo podre
	Metil mercaptanas	Repolho decomposto, alho
	Etil mercaptanas	Repolho decomposto
Nitrogenados	Amônia	Pungente
	Metilamina	Peixe podre
	Etilamina	Amoniacal
	Dimetilamina	Peixe
Ácidos	Acético	Vinagre
	Butírico	Rançoso
	Valérico	Suor
Aldeídos e Cetonas	Acetaldeído	Fruta, maçã
	Butiraldeído	Rançoso, suado
	Valeraldeído	Fruta, maçã
	Acetona	Fruta, cheiroso
	Butanona	Maçã verde

Fonte: STUETZ e FRENCHEN, 2001.

3.2.5.4 Hedonicidade

De acordo com MCGINLEY e MCGINLEY (2002) o tom hedônico ou hedonicidade é derivado da palavra grega *hedone* que significa prazer. Esta medida corresponde à apreciação de um odor, ou seja, no julgamento de um odor ser agradável ou desagradável. Este mesmo autor apresenta uma escala de valores para determinação do grau de agradabilidade ou desagradabilidade de um odor, conforme figura 6:

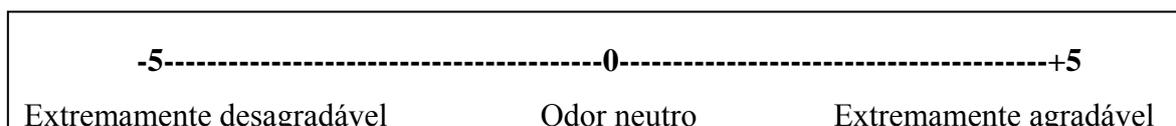


Figura 6: Escala hedônica

Fonte: Adaptado, MCGINLEY & MCGINLEY, 2002.

O julgamento da agradabilidade de um odor é totalmente subjetivo, variando de acordo com as substâncias e concentrações dadas (LE CLOIREC *et al.*, 1991). Certos autores consideram que a tonalidade hedônica dos odores é resultante de uma aprendizagem associada à infância (STUETZ e FRENCHEN, 2001). A subjetividade associada a este parâmetro, pode fazer com que odores tipicamente agradáveis provoquem incômodos olfativos. Por isso, o tempo de exposição ao odor deve ser considerado num estudo de impacto de odor. De acordo com ZURITA *et al.*, (1999), um odor agradável pode ser inaceitável se estiver inserido num contexto de poluição atmosférica numa área residencial e tiver sua origem numa fábrica de perfumes.

3.2.6 Medição dos odores

GOSTELOW e PARSONS (2001) relatam que ao se estudar a medida dos odores é importante distinguir entre odorantes e odores. A diferença é que os odorantes correspondem aos compostos responsáveis por provocar a impressão de um odor, ao passo que o odor corresponde ao efeito provocado pelo odorante quando percebido e interpretado pelo sistema olfativo humano. Desta forma, duas grandes classes de medidas dos odores são resultantes: medidas analíticas para os compostos odorantes e medidas sensoriais para os odores, esta última utilizando o olfato humano

Segundo LE CLOIREC *et al.*, (1991), existem dois grupos de métodos para se medir os compostos odorantes: o primeiro é composto por métodos físico-químicos, que permitem identificar e quantificar, com o auxílio de ferramentas analíticas, os diferentes compostos odorantes presentes no ar, o segundo grupo é constituído pelos métodos sensoriais ou psicofísicos, que utilizam o nariz humano como instrumento para avaliação dos odores, esta última técnica é conhecida como olfatometria.

3.2.6.1 Métodos analíticos

De acordo com BELLI e LISBOA (1998), a análise físico-química tem como objetivo identificar e quantificar os compostos presentes numa atmosfera odorante. Em certas situações uma pré-concentração se faz necessária, pois as diferentes propriedades dos compostos odorantes podem tornar a avaliação da amostra complexa. Dentre as características destacam-se a massa molecular, função química, concentrações variáveis, diferentes níveis de odor e diferentes volatilidades.

A escolha do método analítico deve ser criteriosa, pois depende do tipo de composto a ser avaliado. Portanto, a precisão da medida passa pela escolha do procedimento mais adequado ao perfil dos compostos da amostra. Os principais métodos analíticos empregados encontram-se descritos na tabela 3.

TABELA 3: MÉTODOS ANALÍTICOS DE COMPOSTOS ODORANTES

COMPOSTOS	MÉTODOS ANALÍTICOS
H₂S	Iodométrica, Gravimétrica, Colorimétrica e Cromatografia gasosa
Mercaptanas	Gravimétrica, Cromatografia gasosa/espectrometria de massa
SO₂	Volumétrica, Cromatografia gasosa/espectrometria de massa
Aminas	Volumétrica, Cromatografia gasosa/espectrometria de massa
Hidrocarbonetos	Cromatografia gasosa/espectrometria de massa

Fonte: BELLI, 1995.

A determinação precisa da concentração de um composto odorante, pelos métodos analíticos quantitativos, está fundamentada em reações químicas ou em propriedades físico-químicas dos compostos estudados (FERNANDEZ, 1997). Um

instrumento analítico que atualmente está sendo muito estudado é o nariz eletrônico. Este equipamento utiliza o princípio do olfato humano, onde sensores eletro-químicos não seletivos funcionam como as células receptoras da mucosa olfativa do homem. Estes sensores quando em contato com os diversos compostos odorantes presentes no ar emitem um sinal ao equipamento e este fornece uma interpretação (HODGINS e SIMMONDS, 1995; HERMIA, 1997; STUETZ *et al.*, 1998).

Os métodos analíticos para análise de compostos odorantes permitem a identificação da impressão digital do odor, ou seja, identificar os compostos químicos na mistura gasosa. Na quantificação e qualificação dos compostos, a técnica analítica mais apropriada é a cromatografia gasosa (CARMO JR, 2005).

3.2.6.1.1 Cromatografia gasosa

Devido à natureza complexa da maioria dos odores, torna-se difícil identificar os compostos odorantes presentes na amostra sem que primeiro se realize uma separação dos compostos. A cromatografia gasosa é aplicada freqüentemente aos odores para esta finalidade, sendo freqüentemente acoplada à uma unidade de espectrometria de massa (CGMS), o que permite a identificação e a quantificação dos compostos presentes na amostra. Dentre as técnicas atuais, a cromatografia gasosa mostra-se a melhor alternativa, pois permite a separação dos compostos químicos responsáveis por um odor (HOBBS, 2001; LISBOA *et al.*, 2003).

A cromatografia compreende um grupo diversificado e importante de métodos que permitem ao analista separar componentes muito semelhantes de misturas complexas. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Esta fase móvel é então forçada a uma fase estacionária imiscível, fixa, colocada na coluna ou em uma superfície sólida (CIOLA, 1985; COLLINS, 1990). As duas fases são escolhidas de modo que os componentes da amostra se distribuam entre as fases móvel e estacionária em vários graus. Os componentes que são mais fortemente retidos na fase estacionária movem-se muito lentamente no fluxo da fase móvel. Ao contrário, os componentes que se ligam mais fracamente à fase estacionária, movem-se mais rapidamente. Como conseqüência dessas diferenças de mobilidade, os componentes da amostra se separam

em bandas ou em zonas discretas que podem ser analisadas qualitativa e /ou quantitativamente (SKOOG, 2002).

A cromatografia gasosa geralmente está acoplada a uma unidade de identificação dos compostos, que confirma a identidade dos compostos através de suas características físicas e químicas (SOARES, 2001). Este mesmo autor relata que o espectrômetro de massas é amplamente utilizado quando se busca a identificação do composto. O método consiste na ionização das moléculas separando-as em íons de acordo com a razão massa/carga (m/z), o que gera um histograma das abundâncias relativas de íons individuais com diferentes razões m/z para cada composto em condições específicas. Este processo produz um padrão de fragmentação característico e informações sobre a estrutura do composto. Obtido o espectro de massa para cada composto, a identificação é realizada pela comparação com os milhares de espectros de compostos puros pertencentes à biblioteca do equipamento, resultando numa lista dos compostos mais prováveis (LISBOA *et al.*, 2003).

A cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa não é suficiente para um estudo de impacto de odor. Essa identificação de compostos odorantes necessita da associação das mucosas olfativas humanas e as técnicas instrumentais clássicas. A união direta da cromatografia gasosa, espectrometria de massa e a olfatometria permitem a identificação de um odor, ou de uma mistura de odores até as concentrações da ordem de ppm (partes por milhão), ou até mesmo na fração de ppb (partes por bilhão) (LE CLOIREC, 1991; KOMTHONG *et al.*, 2006)

3.2.6.2 Método sensorial ou Olfatometria

A olfatometria é uma medida de avaliação sensorial dos odores que utiliza como ferramenta de detecção o olfato humano (LE CLOIREC, 1991). O método sensorial avalia o efeito global do odor, por isso descarta possíveis distorções dos métodos analíticos como: misturas de compostos odorantes, interações entre os compostos e detecção abaixo do limite de percepção.

A olfatometria está fundamentada cientificamente na importância das mucosas olfativas como os receptores mais precisos para a avaliação dos odores e pode ser utilizada como ferramenta de avaliação das mais diversas fontes de emissão de odores no meio ambiente. Este método pode ser utilizado para quantificação e

qualificação dos odores de indústrias, de estações de tratamento de efluentes, de comunidades e órgãos ambientais (BELLI e MARTIN, 1996).

As medidas sensoriais podem ser consideradas subjetivas, quando se utiliza o nariz e mais nenhum outro equipamento. Ou ainda consideradas objetivas, quando o nariz é usado em conjunto com algum aparato de diluição (KOE, 1989). Uma análise olfatométrica possibilita a determinação das características dos odores como: concentração, intensidade, hedonicidade e a qualidade do odor. A concentração do odor é somente determinada de forma objetiva, a intensidade pode ser medida tanto de forma subjetiva como objetiva. A hedonicidade e qualidade do odor são avaliadas somente de forma subjetiva.

O olfatômetro é um equipamento desenvolvido especialmente para a olfatometria. Nele realiza-se a diluição de uma amostra odorante e envia-se o fluxo numa diluição conhecida para os jurados que irão determinar o limite de percepção da amostra. A figura 7 apresenta o princípio de funcionamento de um olfatômetro.

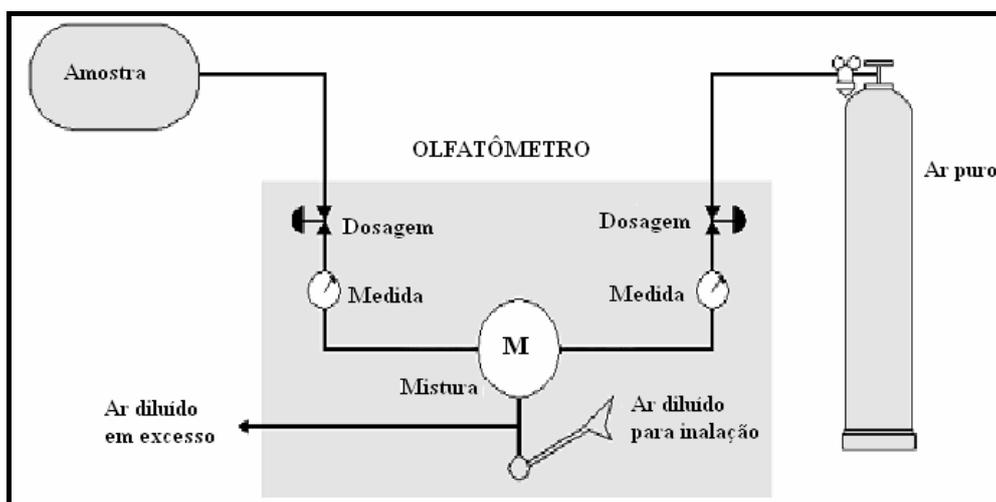


Figura 7: Esquema da diluição de um olfatômetro.
Fonte: Adaptado FRECHEN, 1994.

O número de diluições necessárias para se atingir o limite de percepção olfativo representa a concentração do odor em UO/m^3 . A concentração do odor ao atingir o limite de percepção é definida matematicamente através da equação 3:

$$C_{od} = \frac{(Q_{ar} + Q_{od})}{Q_{od}} = K_{50} \quad (\text{equação 3})$$

Onde: Q_{ar} : Vazão de ar puro; Q_{od} : Vazão de ar odorante.

Alguns fatores podem afetar a qualidade das medidas dos odores como o desenho do olfatômetro, o procedimento de análise, a sensibilidade dos jurados, o método de cálculo do limite de percepção (KOE, 1989). Os materiais utilizados na construção do olfatômetro não devem contaminar a amostra devido à adsorção ou dessorção, portanto devem apresentar baixos níveis de adsorvância. Alguns exemplos de materiais utilizados são: aço inoxidável, *teflon*, *tedlar* ou o vidro (JIANG, 1996). Este mesmo autor relata que existem numerosos modelos de olfatômetros com diferentes mecanismos de mistura, taxas de fluxo de gás, métodos de apresentação e números de pontos de inalação. Por isso, para efeitos de comparação os resultados, devem ser apresentados em termos de tipo de olfatômetro e método de cálculo adotado pelo equipamento.

A intensidade do odor de uma amostra pode ser determinada pela comparação com o odor de um composto de referência padrão, geralmente n-butanol. Este procedimento utiliza uma escala onde diferentes concentrações do composto de referência formam soluções em água ou diluídas em ar inodoro. A intensidade odorante da amostra é obtida quando se encontra a igualdade entre a intensidade do odor do composto de referência e da amostra (CHEREMISIONOFF, 1988; PERRIN, 1994; FRECHEN, 1994; PROKOP, 1996)

3.2.6.2.1 Termos e definições em olfatometria

A Comunidade Europeia de Normalização segundo a norma CEN 13725 (1999) define os seguintes termos referentes à olfatometria:

- *Limite de detecção*: fator de diluição na qual uma amostra tem uma probabilidade de 50% de ser detectada durante um ensaio.
- *Fator de diluição*: razão entre o fluxo ou o volume antes da diluição e o fluxo ou volume do gás odorante.

- *Olfatômetro de diluição dinâmica*: equipamento que emite um fluxo de mistura de gás odorante e gás neutro com fatores de diluição conhecidos para uma saída comum.
- *Olfatometria de diluição dinâmica*: olfatometria baseada em um olfatômetro dinâmico.
- *Olfatometria de diluição estática*: olfatometria baseada na mistura de dois volumes conhecidos de gás, odorante e inodoro, respectivamente. A taxa de diluição é calculada a partir dos volumes.
- *Método de escolha forçada*: método de olfatometria no qual os jurados são forçados a fazer uma escolha entre dois fluxos ou mais, onde em um está presente a amostra diluída, mesmo se nenhuma diferença é observada.
- *Método Sim/Não*: método de olfatometria no qual é pedido aos componentes do júri se um odor é percebido ou não.

3.2.6.2.2 Júri olfatométrico

A parte mais importante para uma medida de odor é a seleção do painel de jurados. A avaliação dos jurados ocorre pela aferição da sua capacidade olfativa e, como qualquer outro sensor (instrumento), o nariz humano precisa ser selecionado pela sua sensibilidade. Neste sentido, os jurados são selecionados usando o n-butanol como composto odorante de referência. Somente uma pessoa com um limite de percepção individual entre 20ppb e 80ppb (para o n-butanol em gás neutro) e um desvio padrão logarítmico menor que 2,3 são aptas a compor o júri. Estes jurados são continuamente checados (12 medidas) devendo seus limites de percepção permanecerem dentro dos limites estabelecidos (SNEATH e CLARKSON, 2000).

Conforme consta na norma CEN 13725 (1999), algumas orientações devem ser seguidas pelos jurados para o bom andamento de uma análise olfatométrica:

- Os jurados não devem comer, beber (exceto água), fumar, chupar balas ou mastigar gomas de mascar 30 minutos antes de uma análise;
- Os jurados devem se portar no laboratório de odores com higiene, para que não interfiram na própria percepção ou a percepção dos demais jurados;

- Não usar produtos odorantes (desodorantes, perfumes, loções corporais);
- Os jurados que estiverem com sua percepção afetada devido à gripe ou outra infecção das vias respiratórias devem ser excluídos do júri;
- Durante a análise não deve ocorrer nenhuma comunicação entre os jurados.

3.2.7 Legislação brasileira referente à emissão de odores

A primeira tentativa a nível nacional de se estabelecer o controle das emissões de poluentes atmosféricos ocorreu a partir da Portaria nº 0231 de 27/04/1976 do Ministério do Interior. Foram estabelecidos níveis de concentração máximos permitidos através de padrões de emissão, com o objetivo de proteger a população e a criação de metas que deveriam nortear os planos regionais de controle da poluição do ar. Tais modelos foram submetidos a partir da legislação americana, até então a mais desenvolvida a nível mundial, porém fracamente adaptados à realidade brasileira. Em substituição à portaria 0231 de 1976 a resolução do CONAMA 03/90 em conformidade com o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR) fixou novos padrões de emissão de poluentes atmosféricos. No entanto, na esfera federal nenhum padrão de emissão para eventuais fontes de odor ou para caracterização de incômodo olfativo nas populações próximas às fontes odorantes.

Com a ausência de uma regulamentação federal para fixação de padrões de emissão de odores para a atmosfera, alguns estados estabeleceram suas próprias ferramentas legais de controle da poluição odorífera. O estado de São Paulo por intermédio do Decreto nº 8.468, artigo 33º de 08 de setembro de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente, proíbe a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Neste caso o órgão responsável – no caso a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental)- poderá, a seu critério, exigir que as fontes poluidoras referidas no "caput" deste artigo controlem suas emissões. Para tanto, exige que se utilize a melhor tecnologia prática disponível ou se transfiram para outro local, quando situada em desconformidade com as normas municipais de zoneamento urbano ou com o uso do solo circunvizinho.

Atualmente o Paraná é o estado brasileiro que apresenta a legislação mais avançada para o controle das emissões de odor. A Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) através da resolução nº 041/02 no seu 11º artigo estabelece o seguinte:

As atividades geradoras de substâncias odoríferas, acima de 5.000.000 UO/h (Unidades de Odor por hora), deverão promover a instalação de equipamento, previamente analisado pelo Instituto Ambiental do Paraná, visando a captação e remoção do odor. O tipo de equipamento de remoção de odor a ser instalado dependerá das condições locais de dispersão, da proximidade de áreas habitadas e da quantidade de substâncias odoríferas emitidas, a qual deverá ser quantificada por olfatométrica e expressa em Unidades de Odor lançadas na atmosfera por hora. A eficiência do equipamento de remoção de odor, determinada por olfatométrica (Norma VDI 3881: Olfactometry, Odour Threshold Determination, Part 1 – 4), deve ser no mínimo de 85%.

O estado de Santa Catarina através do Decreto 14.250/81 o qual Regulamenta os dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental, estabelece em seu artigo 31º a proibição da emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. A constatação de emissão de que trata este artigo, será efetuada através da comparação das concentrações das substâncias presentes no ar com seus respectivos Limites de Percepção Olfativo (LPO). Este artigo apresenta LPO de 55 substâncias. Nos casos para os quais não foram estabelecidos padrões de emissão, deverão ser adotados sistemas de controle de poluição do ar baseados na melhor tecnologia prática disponível.

3.3. ASPECTOS DOS COV DA GASOLINA

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são definidos de maneira geral como compostos orgânicos de elevada pressão de vapor e são facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes. A maioria dos hidrocarbonetos, incluindo orgânicos nitrogenados, clorados e sulfurados são designados como COV. Incluem ainda a maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos por indústrias químicas e petroquímicas. Estes compostos são geralmente encontrados em indústrias de manufatura com operação de solventes

orgânicos causando, sobretudo, prejuízos à saúde humana, ambiente e materiais em geral (CHU *et al.*, 2001).

A gasolina é constituída por uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, cujos componentes maiores são cadeias ramificadas de parafinas, cicloparafinas e compostos aromáticos, com destaque para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (conhecidos como BTEX) (POULSEN *et al.*, 1992 *apud* FERNANDES, 1997). Segundo BAIRD (1995), o benzeno ou anel benzênico é considerado o composto fundamental de seus derivados (tolueno, etilbenzeno e xilenos), os quais possuem o hidrogênio do anel benzênico substituído por grupos metil (CH_3) ou etil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), conforme mostra a figura 8.

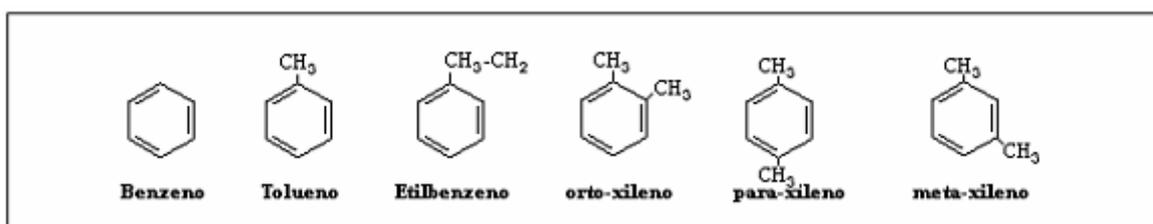


Figura 8: Formas estruturais dos compostos BTEX
Fonte: BAIRD, 1995.

Em se tratando de biofiltração é importante que os compostos odorantes sejam solúveis em água. A solubilidade dos constituintes da gasolina é a medida de quanto o composto pode se dissolver em água. Os COV da gasolina que apresentam a maior solubilidade são os aromáticos (BTEX) e também o etanol cuja solubilidade em água é infinita (FERNANDES, 1997).

A mobilidade dos hidrocarbonetos do petróleo no solo, no ar e na água é definida em função de suas características físico-químicas como o peso molecular, a solubilidade, a polaridade, a densidade e os coeficientes de partição (SCHWARZENBACH, 1993 *apud* SCHNEIDER, 2005). A densidade e a solubilidade do composto orgânico em água são afetadas pelo peso molecular. A solubilidade, definida como sendo a máxima concentração de um composto químico em água considerando a influência da temperatura tem grande influência para partição ar-água. A polaridade dos compostos está relacionada à presença de cargas positivas e negativas na molécula, isto influencia na distribuição dos contaminantes para a água. Os BTEX são compostos apolares, ou seja, hidrofóbicos.

A biodegradabilidade de hidrocarbonetos é muito conhecida. Em amostras analisadas de água subterrânea de 12 diferentes aquíferos contaminados por hidrocarbonetos, foram encontradas bactérias em concentrações acima de 10^6 organismos/ml (LICTHFIELD e CLARK, 1973) consumindo o contaminante. No sul da Califórnia em um derramamento de gasolina, foram encontrados 50.000 bactérias/ml, enquanto que locais não contaminados apresentavam apenas 200 organismos/ml (McKEE *et al.*, 1972).

Os compostos BTEX são biodegradáveis em condições aeróbias e anaeróbias dependendo, dependendo da disponibilidade de receptores de elétrons. O oxigênio comumente atua como receptor de elétrons quando presente e a oxidação dos compostos orgânicos com a redução do oxigênio molecular é chamada de respiração aeróbia heterotrófica. Os produtos da respiração aeróbia são dióxido de carbono, água e o crescimento da biomassa celular (CHAPELLE, 1993 *apud* SCHNEIDER, 2005). De acordo com LE CLOIREC (1998), estudos realizados identificaram bactérias do tipo *Pseudomonas*, *Rhodococcus sp* para biodegradação de benzeno, tolueno e xileno.

3.4. PROCESSOS BIOLÓGICOS PARA O TRATAMENTO DE ODORES

Os processos biológicos de tratamento dos odores consistem na transferência de compostos voláteis para uma fase líquida onde ocorre a degradação pelos microrganismos (DEVINNY *et al.*, 1999; BELLI *et al.*, 2001). O tratamento biológico de efluentes odorantes baseia-se na capacidade dos microrganismos em transformar os compostos orgânicos ou minerais presentes no efluente gasoso, em compostos inodoros. A reação consiste em um ataque microbiano por uma população pura ou mista sobre os poluentes em condições aeróbias (LANGENHOVE e DE HEYDER, 2001; ADEME, 2005). Esta reação permite a oxidação exotérmica completa ou parcial dos poluentes odorantes, conduzindo a formação de CO₂, vapor d'água e biomassa orgânica.

A biodegradabilidade de um composto depende das funções químicas que o constituem. Dependendo do composto gasoso, as reações podem ser lentas ou rápidas. BOHN (1993) apresenta na tabela 4 uma classificação de acordo com a velocidade de biodegradação de algumas famílias químicas.

TABELA 4: VELOCIDADE DE BIODEGRADAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS ODORANTES

Velocidade de biodegradação	Compostos e famílias
Alta	Álcoois, aldeídos, cetonas, ésters, éteres, ácidos orgânicos, aminas, mercaptanas, H ₂ S, NO _x , SO ₂ , HCl, NH ₃ , PH ₃ , SiH ₄ , HF
Baixa	Hidrocarbonetos, fenóis, cloreto de metila
Muito baixa	Hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos, CS ₂

Fonte: BOHN, 1993.

A microbiologia da biodegradação dos compostos odorantes pode ocorrer de diferentes formas: ou através de uma única espécie de bactérias (que consome vários substratos), ou ainda quando uma única espécie é incapaz de consumir totalmente o substrato, neste caso ocorre um sinergismo. No primeiro exemplo pode-se citar a espécie bacteriana *Pseudomonas fluorescens* que degrada diversos COV (propionaldeído, acetato de etila, butanol, isopropanol, metanol, etc. Já no segundo caso um exemplo do fenômeno que ocorre é o consórcio formado por bactérias do tipo *Pseudomonas* e *Nitrobacter* para a nitrificação (FANLO *et al.*, 1998).

DEVINNY *et al.*, (1999) relatam que em geral os micróbios usados para o tratamento biológico de COV são organismos que ocorrem naturalmente. Estas populações microbianas podem ser dominadas por uma espécie microbiológica particular ou podem interagir com numerosas populações para atacar/consumir sinergicamente um tipo particular de contaminante. As colônias microbianas no interior destes sistemas de tratamento estão estruturadas em algumas das muitas formas de relacionamentos ecológicos (predação, parasitismo, mutualismo, etc) que são típicas para microrganismos. Enfim, estas relações são necessárias para providenciar um importante equilíbrio dentro do sistema.

A desodorização via biológica ocorre devido à quebra das moléculas odorantes pela comunidade microbiológica. Esta quebra (biodesodorização) acontece porque para crescer todos os organismos necessitam de uma variedade de elementos químicos como nutrientes. Estes elementos são necessários tanto para a síntese como para as funções normais dos componentes celulares e estão presentes nas moléculas dos contaminantes. O carbono, por exemplo, forma o esqueleto das três maiores classes de

nutrientes orgânicos: carboidratos, lipídeos e proteínas. Estes últimos fornecem energia para o crescimento da célula e servem como unidade básica do material celular. Os principais nutrientes microbiológicos são o carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e fósforo (PELCZAR JR *et al.*, 1996).

Existem três processos clássicos de biotratamento de odores, os quais se distinguem de acordo com o caráter móvel ou estático da biomassa e da fase aquosa (Tabela 5) (FANLO *et al.*, 1998; LANGENHOVE e DE HEYDER, 2001; ADEME, 2005).

TABELA 5: CRITÉRIOS PARA CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS DE DESODORIZAÇÃO

Biomassa	Fase aquosa	
	<i>Móvel</i>	<i>Estática</i>
Em suspensão	Biolavador	-
Fixa	Biopercolador	Biofiltro

Fonte: FANLO *et al.*, 1998.

3.4.1 Biopercolador ou leito bacteriano

Segundo LE CLOIREC *et al.*, (1991), um biopercolador ou leito bacteriano é um reator no qual a fase aquosa é móvel e a biomassa fica imobilizada sobre um suporte geralmente constituído de materiais sintéticos (anéis de Raschig, de Pall, etc). Os microrganismos fixos ao material suporte degradam os contaminantes absorvidos enquanto a gás passa pelo reator. Após a inoculação o biofilme se desenvolve na superfície do material suporte de origem sintética podendo atingir vários milímetros de espessura. A figura 9 apresenta a configuração de um biopercolador:

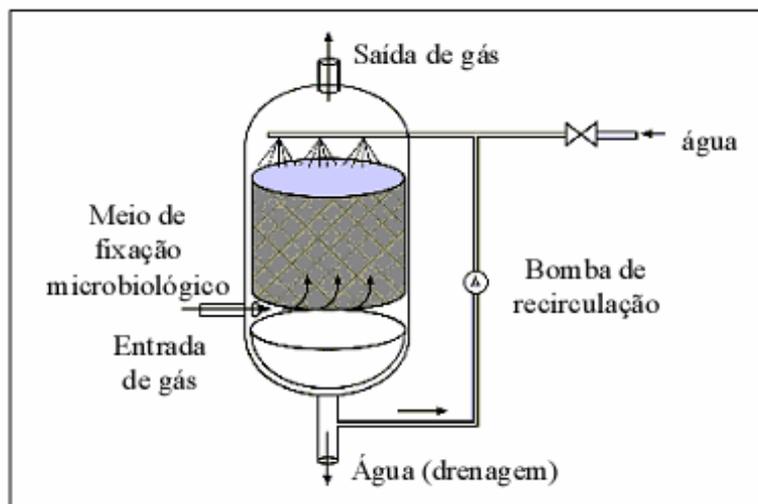


Figura 9: Esquema de um biopercolador
 Fonte: BELLI *et al.*, 2001

A absorção do poluente e a regeneração da fase líquida ocorrem no mesmo reator. A água introduzida no topo da coluna do reator, percola por gravidade contra a corrente gasosa. Ela possui os elementos nutritivos dissolvidos sendo distribuída de maneira contínua e uniforme sobre o meio suporte. A fase aquosa permite a oxigenação do reator, absorção dos contaminantes a tratar presentes no fluxo gasoso e o transporte até o biofilme onde as moléculas odorantes são eliminadas por reações biológicas aeróbias (FANLO *et al.*, 1998; ADEME, 2005).

De acordo com KOWAL (1993), o crescimento do biofilme é dependente da natureza da microfauna e dos compostos a serem tratados, podendo haver colmatação do material suporte. Este risco pode ser evitado pela decantação da biomassa, que é em parte arrastada pela fase líquida na recirculação, pelo ajuste do pH e temperatura.

3.4.2 Biolavador

Nos biolavadores, o poluente é absorvido em uma torre de lavagem. A fase aquosa contendo os contaminantes dissolvidos é então tratada em uma unidade separada (tanque de ativação). O efluente desta unidade circula continuamente pela torre de lavagem em contra corrente com o gás odorante. Os microrganismos presentes no tanque de ativação degradam a massa de poluentes (KENNES e THALASSO, 1998;

LANGENHOVE e DE HEYDER, 2001). A figura 10 apresenta a configuração de um biolavador:

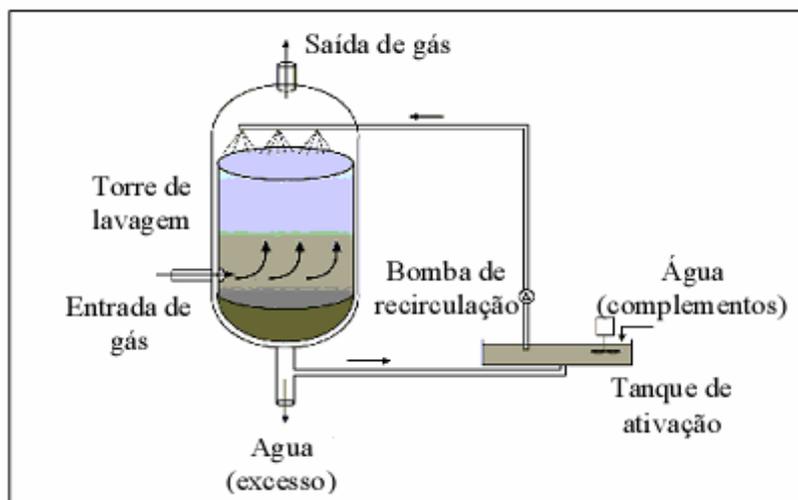


Figura 10: Esquema de um biolavador
Fonte: BELLI *et al.*, 2001

O procedimento da biolavagem consiste em duas etapas distintas: a absorção, correspondente à transferência gás-líquido, e a etapa de regeneração, que permite a degradação via oxidação biológica dos compostos absorvidos gerando dióxido de carbono, água e biomassa (FANLO, 1998; DEVINNY *et al.*, 1999). LE CLOIREC (1991) relata que o princípio da lavagem biológica do gás é análogo ao da lavagem química, ou seja, os dois processos utilizam os mesmos parâmetros clássicos: solubilidade, coeficiente de partição, temperatura, pH, tempo de contato, etc.

3.4.3 Biofiltro

O biofiltro é um reator onde a fase líquida, visivelmente estacionária, constitui um biofilme ao redor do material suporte. O ar poluído é direcionado para uma população de microrganismos imobilizados em um meio suporte adequado. Nele os contaminantes serão degradados em moléculas menores e que podem ser utilizadas como fonte de carbono, gerando dióxido de carbono, água e produtos finais (KOWAL, 1993; BELLI e MARTIN, 1996; TURGEON *et al.*, 1997; BIBEAU, 2000). Os microrganismos crescem fixos em um biofilme na superfície de um material suporte ou

estão suspensos na fase aquosa ao redor das partículas do meio. A tecnologia da biofiltração é complexa, resultante de fenômenos como reações bioquímicas, adsorção e difusão dos contaminantes no biofilme. Na Europa, a biofiltração é aplicada com sucesso para o tratamento de odores e de COV emitidos por um grande número de fontes industriais (DESHUSSES e HAMET, 1993 *apud* FANLO *et al.*, 1998)

Os biofiltros podem apresentar duas configurações: biofiltro aberto e biofiltro fechado (figura 11). Os biofiltros de leito de solo (aberto) ou composto orgânico, consistem, tipicamente de uma área de solo escavada, que possui uma rede de distribuição de tubulações perfuradas, dispostas no fundo para aeração e alimentação, circundadas com brita e com enchimento de solo ou composto. Já os biofiltros fechados podem promover uma redução mais efetiva dos compostos odorantes, pois possibilitam o controle mais eficiente dos parâmetros operacionais, principalmente a temperatura e a umidade.

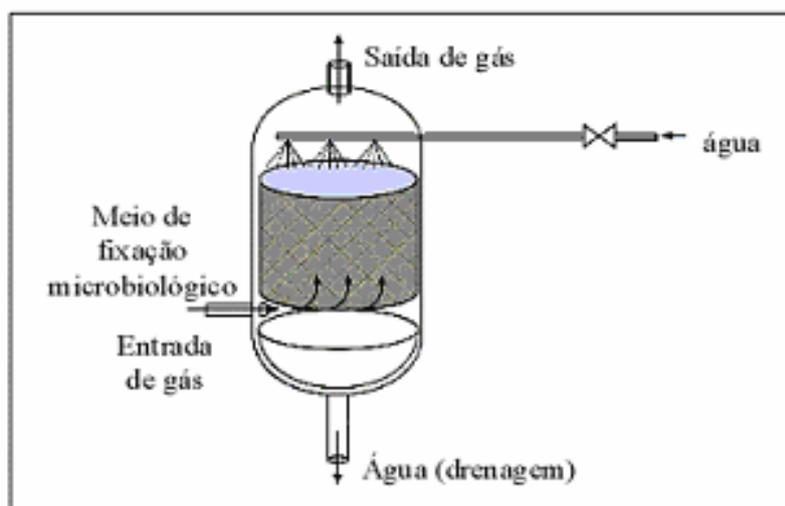


Figura 11: Esquema de um biofiltro do tipo fechado.
Fonte: Adaptado BELLI *et al.*, 2001.

De acordo com MILLER e ALLEN (2005) e WRIGHT (2005), a biofiltração é um processo no qual o ar contaminado ao passar pelo biofiltro sofre os processos de adsorção, absorção e oxidação biológica no meio filtrante. Os compostos odorantes são adsorvidos na superfície do material suporte e/ou são absorvidos dentro da mistura do biofilme nas partículas do biofiltro. Dada uma suficiente taxa de atividade microbiológica no meio filtrante, os compostos sorvidos no biofilme são então oxidados

pelos microrganismos. Os produtos finais de uma completa oxidação microbiana são CO_2 , água, sais minerais e biomassa microbiana.

3.4.3.1 Mecanismos da biofiltração

Na biofiltração, os contaminantes são transferidos do gás para o meio suporte (adsorção) e para uma fase aquosa (absorção) onde ocorre o ataque pelos microrganismos (biodegradação). Por intermédio de reações oxidativas e ocasionalmente redutivas, os contaminantes são convertidos para dióxido de carbono, vapor d'água e biomassa orgânica (DEVINNY *et al.*, 1999). A figura 12 apresenta um esquema dos fenômenos que governam o processo de degradação via biofiltração.

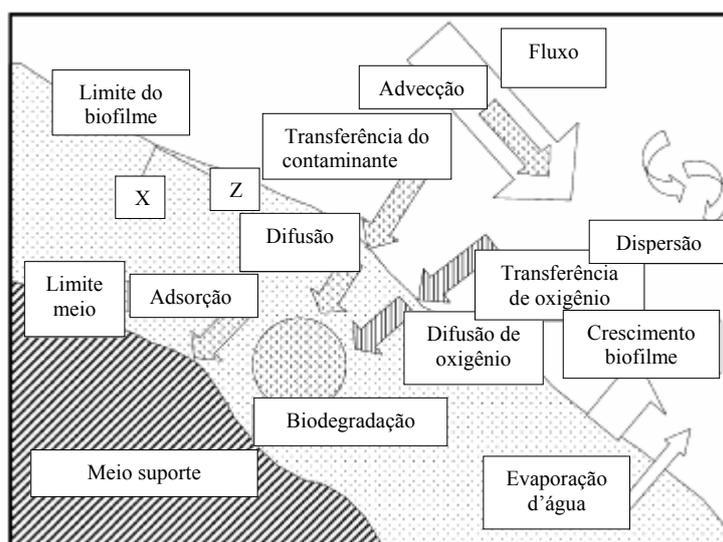


Figura 12: Mecanismos da biofiltração.
Fonte: DEVINNY & RAMESH, 2005.

3.4.3.2 Material suporte

O suporte bacteriano, ou enchimento do biofiltro, deve ser cuidadosamente selecionado. Além de ser constituído de um suporte onde a biomassa é fixada, deve determinar a transferência de massa entre as diferentes fases (gás, líquida e sólida) e o escoamento dos fluídos dentro dos reatores (BELLI *et al.*, 2001). Segundo LE

CLOIREC *et al.*, (1991) os materiais utilizados como meios suportes devem apresentar as seguintes características:

- Riqueza de microrganismos;
- Nutrientes necessários à vida dos microrganismos;
- Forte capacidade de retenção líquida;
- Capacidade de manter elevada permeabilidade ao longo do tempo;
- Permitir o fenômeno de adsorção: transferência gás/sólido e líquido/sólido;
- Capacidade de fixação e retenção de microrganismos;
- Representar um investimento de baixo custo.

Para WU *et al.*, (1998), o material suporte deve ter as seguintes características: larga área superficial para adesão dos microrganismos, alta porosidade para reduzir a perda de carga, alta retenção de umidade e baixo custo. A eficiência e a estabilidade de muitos processos de biofiltração são fortemente dependentes da natureza do material suporte, de sua afinidade com os microrganismos e sua rigidez (BIBEAU, 2000; ADEME; 2005).

O meio suporte pode ser constituído de materiais sintéticos (poliestireno) ou de origem natural (turfa, solo, composto orgânico, cavacos de madeira, lodo desidratado de estações de tratamento de esgotos), pode ser constituído de um único material ou misturado (MARTIN e LAFFORT, 1991). Para gases concentrados, deve ser aumentada a quantidade de biomassa e aplicado um meio filtrante rico em fibras e ativo biologicamente. Para meios filtrante clássicos, como turfa ou cavacos de madeira, a durabilidade é da ordem de 5 anos.

3.4.3.4 Fatores atuantes, controle e operação de biofiltros

Um biofiltro é governado pelas características do meio suporte, que incluem porosidade, grau de compactação, capacidade de retenção de água e a capacidade de reter microrganismos. Os pontos críticos de operação de biofiltros e parâmetros de

desempenho incluem: temperatura, pH, umidade, nutrientes, inoculação do material suporte e microrganismos contidos no meio (DEVINNY *et al.*, 1999).

3.4.3.4.1 Temperatura

Conforme a temperatura de atuação, os microrganismos envolvidos na degradação dos odores podem ser classificados em psicrófilos, mesófilos e termófilos. Os microrganismos psicrófilos crescem melhor em temperaturas entre 15 e 20°C, os mesófilos desenvolvem-se melhor na faixa de 25 a 40°C e os termófilos entre 40 e 85°C (PELCZAR *et al.*, 1996). No processo de biofiltração, o biofiltro recebe calor necessário para manter a temperatura do leito através do fluxo gasoso e da atividade metabólica dos microrganismos do meio suporte.

Segundo FANLO *et al.*,(1998), a atividade microbiana de um biofiltro é fortemente influenciada pela temperatura. Um biofiltro pode atuar na faixa entre 10 e 40°C. No entanto a faixa ótima é aquela que permite o desenvolvimento de microrganismos do tipo mesofílicas (25 a 40°C). Em temperaturas abaixo de 10 °C o processo de degradação biológica começa a retardar-se significativamente, reduzindo a eficiência do processo.

Em temperaturas próximas de 40 °C, as características do sistema microbiano passam a ser constituídas basicamente de bactérias termofílicas e não mais mesofílicas, o que reduz a eficiência de remoção dos poluentes. Com o aumento da temperatura, as taxas de adsorção e absorção dos poluentes decrescem e conseqüentemente o substrato fica menos disponível aos microrganismos (BURROWES *et al.*, (2001) *apud* ZHANG *et al.*, (2002)). De acordo com DEVINNY *et al.*,(1999), com o aumento da temperatura, o coeficiente da lei de Henry aumenta para muitos gases e com isso o composto estará menos dissolvido na água.

3.4.3.4.2 pH

O controle do pH é fundamental para o sucesso de um biofiltro. Cada espécie de microrganismo apresenta uma faixa de pH ideal, assim possíveis alterações que extrapolem este limite acarretam a inibição ou morte destes. LANGENHOV e DE

HEYDER (2001) sugerem que a maioria dos microrganismos não suportam níveis de pH acima de 9,5 e abaixo de 4,0. Estes mesmos autores propõem uma faixa de pH ótimo entre 6,5 e 7,5.

De acordo com EASTER *et al.*, (2005), o pH de biofiltros deve ser mantido perto do neutro para facilitar a máxima atividade microbiana e assim obter o máximo controle da redução dos odores e gases contaminantes. Sabe-se que as bactérias consumidoras de H₂S podem sobreviver em baixos níveis de pH (~2), no entanto, a degradação biológica de outros compostos requer comumente um pH neutro. Assim, a operação de biofiltros deve ser feita de tal forma que o pH fique entre 6 e 7,5. O pH dentro dos biofiltros varia de acordo com os materiais filtrantes utilizados, de 5 para a turfa à 7-8 para composto de origem orgânica, solo e lodo de estações de tratamento (FANLO *et al.*, 1998).

3.4.3.4.3. Umidade

O controle da umidade do leito é um dos aspectos mais importantes para o monitoramento de um biofiltro, se não o mais importante, particularmente para meios suportes naturais. Meios que são muito secos podem não suportar uma diversa gama de comunidades microbiológicas. Já os suportes que são muito molhados podem se tornar muito densos, o que resulta numa compactação do leito e a conseqüente redução da porosidade e aumento da perda de carga.

Para a atividade biológica e a absorção do gás, é indispensável uma umidade de 40 a 60 %. Para tanto, uma aspersão é usualmente realizada, de forma controlada, para evitar a colmatação do biofiltro (BELLI *et al.*, 2001). A superfície elevada dos materiais filtrantes faz com que a película d'água no entorno de cada partícula seja muito tênue, na ordem de 0,1µm, e com isso sujeita a perdas por evaporação (BOHN, 1992).

Se o ar contaminado não for previamente umedecido para perto de 100% de umidade relativa, ao passar pelo biofiltro ele pode retirar umidade do material suporte. Isto pode acarretar efeitos adversos nos microrganismos e ainda reduzir a eficiência do tratamento, pois limita a área de transferência gás/líquido. Inversamente, quando um fluxo aquecido passa pelo leito num ambiente mais frio, pode acarretar condensação de

grandes volumes de água e que devem ser considerados no momento do ajuste da umidade pela irrigação (EASTER *et al.*, 2005).

3.4.3.4.4. Nutrientes

Os nutrientes inorgânicos como nitrogênio, fósforo e outros micronutrientes como potássio, cálcio, e magnésio são vitais para a síntese de células microbianas. A proporção peso em massa microbiana é aproximadamente igual a C:N:P:K = 50:10:4:1. Em tratamento aeróbio, metade da fonte de carbono é assimilada na biomassa, enquanto a outra é convertida em CO₂ (LANGENHOV e DE HEYDER, 2001)

3.4.3.4.5 Inoculação dos microrganismos

Os materiais filtrantes de origem natural são normalmente ricos em microrganismos. No entanto, a adição de uma sementeira (um inóculo adaptado aos compostos a serem degradados) é aconselhada para reduzir o tempo de seleção e adaptação da biomassa ao ambiente (BELLI *et al.*, 2001).

3.4.3.4.6 Tempo de contato

Os biofiltros devem ser dimensionados para que possuam um tempo de contato suficiente onde os odores e os contaminantes presentes na emissão gasosa possam ser adsorvidos, absorvidos e biodegradados. Segundo EASTER *et al.*, (2005), os tempos de contato para compostos odorantes típicos de sistemas de tratamento variam de acordo com a taxa aplicação adotada, o tipo do biofiltro e o material suporte. Para biofiltros abertos variam na entre 30 e 120 segundos, sendo muito comum o tempo de 60 segundos. Para biofiltros fechados com material suporte de origem orgânica, um tempo de contato entre 30 e 60 segundos são muito aplicados. O tempo de contato (TC) pode ser representado pela seguinte expressão (equação 4):

$$TC = \frac{V}{Q} = \frac{(A \times h)}{Q} \quad (\text{equação 4})$$

Onde: V: volume do reator; Q: Vazão do biofiltro (m³/h). A: área da base do leito (m²), H: Altura do leito do material suporte (m).

A exigência do tempo de contato depende da exigência do material suporte em completar o processo de biodegradação e também na velocidade vertical de passagem do gás pelo leito. Uma forma de representar esta velocidade de passagem através do biofiltro é através da taxa de aplicação superficial (TAS), representado pela equação 5:

$$TAS = \frac{Q}{A} \quad (\text{equação 5})$$

Onde TAS é dada em m³/m².h.

3.4.3.4.7 Outros parâmetros

A tabela 6 apresenta outros parâmetros de projeto e controle de sistemas de biofiltração de odores.

TABELA 6: PARÂMETROS PARA DIMENSIONAMENTO DE BIOFILTROS

Parâmetros	Valores típicos
Altura do material suporte	1 – 1,5 m
Área do biofiltro	1-3000 m ²
Vazão	50-300000 m ³ /h
Perda de carga por metro de altura do leito	0,2-10 cm coluna d'água (máx 10cm)
Concentração do contaminante/odor	0,01-5 g/m ³ ; 500-50000 UO/m ³
Eficiências de remoção típicas	60-100%

Fonte: DESHUSSES (1994) *apud* DEVINNY *et al.*, 1999.

3.4.3.5 Transferência de massa no biofiltro

O biofiltro contém um meio poroso no qual a superfície é coberta por água e microrganismos. O tratamento começa com a transferência do contaminante do fluxo de ar para a fase aquosa. Este fenômeno pode ser explicado pela teoria do filme duplo proposta por Whitman em 1923, a qual considera que para cada fase, a resistência à transferência de massa está localizada no interior de cada filme imobilizado na interface de cada face, e no interior de cada uma, o fenômeno é regido pela difusão molecular em regime permanente. No exterior dos filmes, a turbulência é tal que as concentrações ou pressões parciais são homogêneas (LE CLOIREC, 1998).

Em condições de equilíbrio, o movimento do contaminante do ar para a fase aquosa ocorre de acordo com a Lei de Henry. O significado para este fenômeno físico-químico da Lei de Henry é a existência de uma relação entre a atividade da espécie volátil na fase líquida e sua atividade na fase gasosa (STUMM e MORGAN,1996). A concentração do contaminante na água será proporcional aquela no ar (equação 6), e a constante de proporcionalidade é a constante de Henry :

$$C_G = H \times C_L \quad (\text{equação 6})$$

Onde: C_G : Concentração do contaminante na fase gasosa (atm ou g/l_{ar}); C_L : Concentração de equilíbrio do contaminante na fase aquosa (mol/l_{água} ou g/l_{água}); H: Constante da Lei de Henry (g/l_{ar} por g/l_{água}) (Adimensional).

As concentrações do contaminante no ar são comumente mais baixas que na água. As constantes de Henry são quase todas menores que 1, mesmo para compostos conhecidos como hidrofóbicos, expressas em g/l_{ar} sobre g/l_{água} (adimensional). Entende-se portanto, que para qualquer volume dentro do biofiltro, haverá mais contaminante na fase aquosa que no ar. Isto contribui para a retardação do contaminante quando o ar se move pelo biofiltro fazendo com que o sistema trabalhe bem. O ar permanece no biofiltro por somente 1 minuto ou menos. Se o contaminante não permanecer no biofiltro o suficiente, a biodegradação pode não ocorrer. A partição ar-água e o efeito da retardação são constituídos pela adsorção do contaminante, pela biomassa e pelo material suporte. A retardação é determinada pelo coeficiente K_{massa} , que é razão entre a

massa do contaminante no ar e a massa do contaminante em todas as outras fases, medidas dentro de um volume do biofiltro (DEVINNY *et al.*, 1999).

Para muitas combinações de compostos e meios suportes, a massa adsorvida no material suporte será muito maior que a massa dissolvida na água, e estes dois efeitos juntos podem produzir altos efeitos de retardação e conseqüentemente render eficiência ao biofiltro.

3.4.3.6 Cinética da biofiltração

Muitos autores têm desenvolvido modelos micro-cinéticos que tentam cobrir todos os processos de transferência de massa e bioconversão em biofiltros. Para este propósito equações complexas têm sido desenvolvidas, envolvendo equações de primeira e segunda ordem. Para tanto, inúmeros parâmetros são estimados, sendo retirados de literatura ou mesmo experimentalmente (NUKUNIA *et al.*, 2004).

OTTENGRAF e VAN DEN OEVER (1983) propuseram um modelo que descreve um deslocamento de cinética de primeira ordem para baixas concentrações do contaminante. Já para as altas concentrações, a cinética obedece a uma cinética de ordem zero. Os parâmetros utilizados incluem a constante de Henry, os coeficientes de difusão, a área interfacial específica por unidade de volume e a espessura do biofilme. A degradação biológica é descrita usando o modelo cinético de *Monod* ou *Michaelis-Menten* para as reações enzimáticas, conforme expressado pela equação 7:

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{(k_{m\acute{a}x} \times C_L)}{(K_s + C_L)} \quad (\text{equação 7})$$

Onde: C_L : Concentração do contaminante no líquido (mol/l); $K_{m\acute{a}x}$: Taxa de degradação máxima (mol/l); K_s : Constante de saturação do meio (mol/l).

Quando a concentração do contaminante na água é alta em relação à constante de saturação, a taxa de biodegradação é aproximadamente igual a $K_{m\acute{a}x}$ e não irá mudar com a concentração (degradação de ordem zero). Quando a concentração está bem abaixo da constante de saturação do meio, a taxa de biodegradação é aproximadamente proporcional à concentração do contaminante (degradação de

primeira ordem) (STREESE *et al.*, 2005). É completamente possível que a cinética seja de ordem zero perto da entrada do biofiltro onde as concentrações são altas, mas de primeira ordem ao longo da distância no biofiltro onde as concentrações são baixas (DEVINNY *et al.*, 1999)

A equação geral da degradação (equação 8) é dada pela seguinte equação cinética:

$$\frac{dC}{dt} = -K \times C^n \quad (\text{equação 8})$$

Onde: C: Concentração do contaminante; t: Tempo; K: Constante cinética; n: Ordem da reação. O sinal negativo no lado direito da igualdade significa o decaimento da massa do poluente ao longo do tempo.

Para equação de ordem zero: $\frac{dC}{dt} = -K \times C^0$

logo, $\frac{dC}{dt} = -K \quad (\text{equação 9})$

Para equação de primeira ordem: $\frac{dC}{dt} = -K \times C^1 \quad (\text{equação 10})$

Segundo o modelo de Ottengraf para altas concentrações do contaminante no líquido (C_L) a degradação segue uma cinética de ordem zero conforme é demonstrado a seguir:

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{(k_{m\acute{a}x} \times C_L)}{(K_S + C_L)}$$

Se: $C_L \gg K_S$; Então assume-se $K_S = 0$.

Desta forma: $\frac{dC_L}{dt} = -K_{m\acute{a}x}$ Cinética de ordem zero!

Para baixas concentrações do contaminante no líquido (C_L), a degradação segue uma cinética de primeira ordem conforme é demonstrado na seqüência:

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{(k_{m\acute{a}x} \times C_L)}{(K_S + C_L)}$$

Se: $C_L \lll K_S$; Então assume-se $C_L = 0$.

Desta forma: $\frac{dC_L}{dt} = -K \times C_L$ Cinética de primeira ordem!

3.5 RESULTADOS DE EXPERIMENTOS UTILIZANDO BIOFILTRAÇÃO PARA REDUÇÃO DE COV

A tabela 7 apresenta resultados de trabalhos desenvolvidos utilizando a biofiltração para redução de diferentes COV.

TABELA 7: RESULTADO DE EXPERIMENTO PARA REDUÇÃO DE COV

Autor/Ano	Material suporte	Contaminante	Eficiência (%)
Swaminathan <i>et al.</i> ,2004	Composto orgânico	Benzeno	60-90
		Tolueno	60-80
Bibeau <i>et al.</i> ,2000	Turfa	Xilenos	55
Namkoong <i>et al.</i> ,2004	Composto orgânico	Hidrocarbonetos totais do petróleo	60-70
Chu <i>et al.</i> , 2002	Carvão mineral	BTEX	80
Spigno <i>et al.</i> , 2003	Grânulos de argila	Hexano	80
Converti <i>et al.</i> , 2004	Composto orgânico	Benzeno	80,6
Pagans <i>et al.</i> , 2005	Composto orgânico	COV de compostagem	97
Qi e Moe,2004	Poliuretano	COV de solventes orgânicos	95

IV MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DO PROJETO PILOTO

O experimento para desodorização de efluentes gasosos foi instalado na unidade experimental do Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos – LABEFLU, localizado no campus universitário da Universidade Federal de Santa Catarina. O biofiltro piloto foi construído em uma coluna de vidro com 6,5 cm de diâmetro e 1,0 m de altura conforme mostra a figura 13.

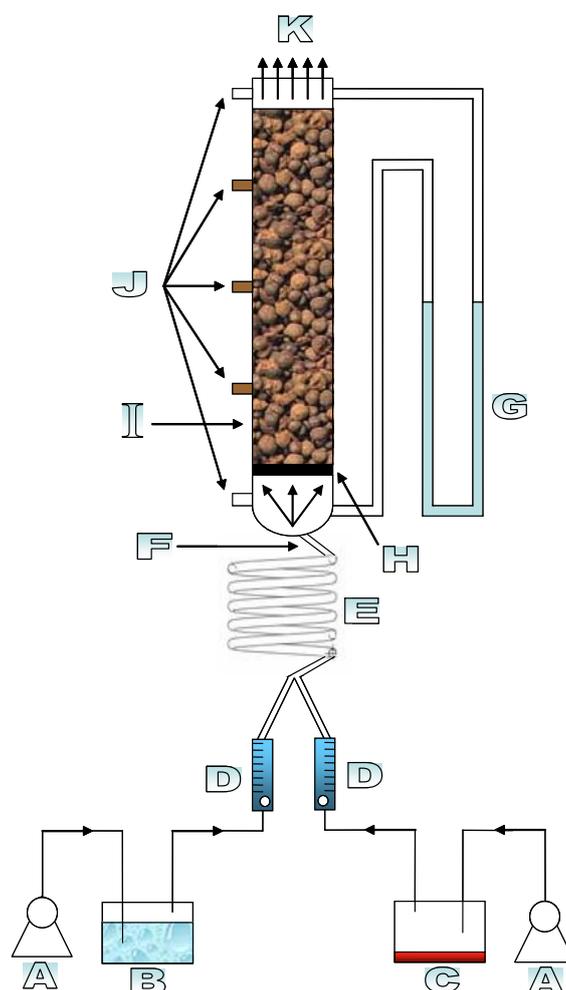


Figura 13: Esquema do biofiltro piloto

Onde: A. Bombas; B: Câmara de umidificação do ar de diluição; C: Fonte de geração do vapor de gasolina; D: Rotômetros; E: Sistema de mistura e diluição (serpentina); F: Entrada do ar odorante bruto; G: Manômetro; H: Base do biofiltro; I: Material suporte (turfa); J: Pontos de amostragem; K: Ar tratado.

Ao longo da coluna do biofiltro foram dispostos cinco pontos para a coleta do gás e também para coleta do material suporte. Os pontos de coleta foram arranjados da seguinte maneira: um ponto na entrada do biofiltro, três pontos ao longo do meio suporte e por fim um ponto na saída do biofiltro. Foi ainda instalado um manômetro em forma de “U” para a determinação da perda de carga do sistema. A figura 14 apresenta a estrutura do experimento.

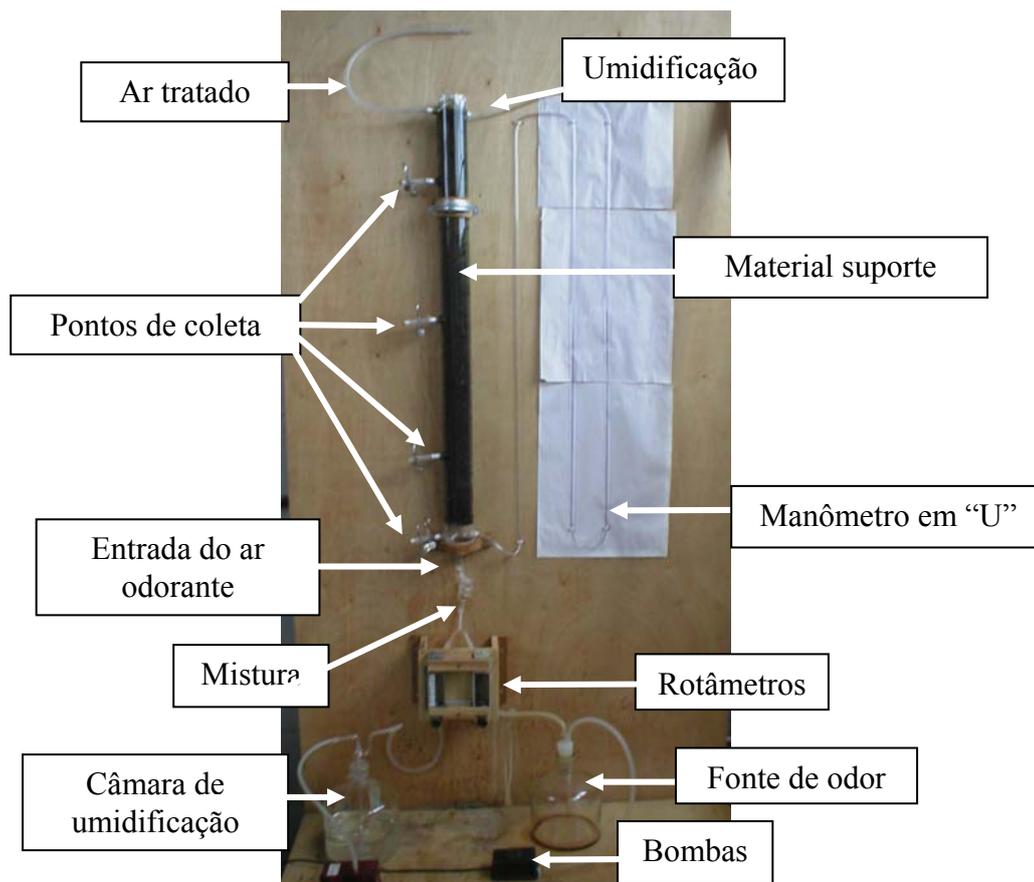


Figura 14: Estrutura do biofiltro piloto

A gasolina comercial brasileira foi utilizada para simular em laboratório uma atmosfera odorante existente numa indústria de refino de petróleo. O sistema de geração de odor foi composto por um frasco com capacidade volumétrica de 2,0 litros, o qual apresentava uma tampa com orifícios. No frasco era adicionada uma quantidade de gasolina, aproximadamente 2,0 ml/dia, a qual era vaporizada pela introdução de ar puro por um dos orifícios sobre a superfície do combustível líquido. O vapor odorante gerado saía do frasco e sua vazão era medida por um rotômetro da marca OMEL com vazão útil entre 0 e 60 l/h.

Para evitar que o ar odorante de entrada do biofiltro removesse umidade do material suporte devido à baixa umidade, foi montada uma câmara de umidificação (saturação) do ar odorante bruto, que consistia em um frasco, onde foi adicionado 1,0 litro de água. Pela tampa do frasco, ar puro era introduzido por um duto afogado no volume d'água, por outro duto o ar saturado saía da câmara de umidificação. A vazão do ar umedecido era medida por um rotâmetro da marca OMEL, com vazão útil entre 0 e 300 l/h. Este sistema de umidificação teve também a finalidade de diluir o odor gerado pelo vapor de gasolina, o qual inicialmente era muito concentrado.

Devido à imprecisão associada à medição por rotômetros, eles foram calibrados a partir de um gasômetro instalado no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, e assim foi obtida uma curva de calibração.

Com a vazão determinada, os fluxos de ar puro e ar odorante seguiam para um sistema de mistura composto por uma serpentina de 7,0 cm de altura. Nela era gerada uma turbulência que favorecia mistura, diluição e a umidificação do ar odorante de entrada do biofiltro. Após a passagem pela serpentina, o ar odorante alimentava o biofiltro num fluxo ascendente.

4.2 Material suporte

O material utilizado como meio suporte foi a turfa. A turfa é amplamente utilizada para compor leitos de sistemas biológicos de tratamento de gases pelo seu baixo custo, por apresentar naturalmente microrganismos e pela capacidade de manutenção da umidade. A turfa utilizada apresentava uma granulometria muito irregular, por isso ela foi inicialmente triturada e posteriormente peneirada. Foi utilizada a granulometria retida numa peneira com abertura de 2,00mm. A trituração teve por objetivo evitar que no leito do biofiltro fossem formados caminhos preferenciais dos gases devido a desuniformidade dos pedaços de turfa. O peneiramento eliminou o pó da turfa evitando entupimento do leito e do fundo falso do biofiltro. A umidade inicial da turfa determinada em laboratório foi de 42% em relação à sua massa seca. As características físico-químicas da turfa foram determinadas pela CIDASC (Companhia Integrada de desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina) sendo apresentadas na tabela

8, mais detalhes podem ser vistos no anexo 9. Na seqüência, a figura 15 apresenta o detalhe da turfa.

TABELA 8: LAUDO DE ANÁLISE DA TURFA *IN NATURA*

Determinação	Resultado	Referência	Unidade
Textura	13,00	Classe 4	% argila
pH	5,50	Médio	
Fósforo	2,20	Muito baixo	ppm
Potássio	33,00		ppm
Mat. Orgânica	4,50	Médio	% (m/v)
Alumínio	0,00		cmolc/l
Cálcio	23,90	Alto	cmolc/l
Magnésio	6,70	Alto	cmolc/l
Sódio	53,00		ppm
H + Al	7,74		cmolc/l



Figura 15: Detalhe do material suporte utilizado no biofiltro.

4.3 MONITORAMENTO

4.3.1 Umidade

A umidade da turfa foi determinada periodicamente em laboratório através da determinação da quantidade de água presente na massa de solo (turfa) em relação à sua massa seca, ou seja, expressa em % a quantidade de água adicionada ou incorporada a uma massa de solo, sendo definida pela equação 11:

$$H_s = \frac{(M_U - M_S) \times 100}{M_S} \quad (\text{equação 11})$$

Onde: M_U : massa da amostra úmida; M_S : massa da amostra seca à 105°C, até peso constante.

Procurou-se manter a umidade entre 40 e 60% por intermédio da aspersão manual de água no material suporte pelo topo do biofiltro. Após a inoculação do biofiltro, a manutenção da umidade ideal foi mantida pela substituição de água por lodo de uma unidade experimental de tratamento de efluentes domésticos.

4.3.2 pH

O pH do biofiltro foi determinado pela introdução no material suporte de um pHmetro para solo da marca pH Tester.

4.3.3 Temperatura

A temperatura do biofiltro foi medida pela introdução de uma sonda no material suporte da marca TERMOPAR.

4.3.4 Perda de carga

A perda de carga foi medida por um manômetro em “U” com 1,0m de altura. O líquido utilizado para compor o manômetro foi água. A figura 16 apresenta o esquema e o detalhe do manômetro utilizado.

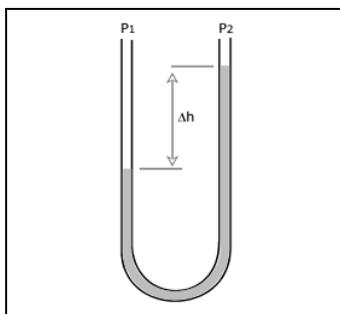


Figura 16: Esquema e detalhe do manômetro utilizado

4.4 CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO

A condição de operação do experimento foi baseada a partir do tempo de contato (TC) ideal sugerido para unidades de biofiltração. LE CLOIREC (1998) relata que o tempo de contato ideal para um biofiltro é aproximadamente 1,0 minuto. CARVALHO (2002) utilizando um biofiltro piloto para desodorização de reatores anaeróbicos trabalhou com tempo de contato entre 30 e 70 segundos. Já CABRAL (2003) utilizando este mesmo biofiltro operou com um tempo de residência entre 30 e 108 segundos. Desta forma, optou-se por um tempo de contato de aproximadamente 52 segundos, calculado pela equação 12:

$$TC = \frac{A_s \cdot h}{Q_{al}} \cdot 3600 \quad (\text{equação 12})$$

Onde: A_s : área superficial do biofiltro (m^2); h : altura do material suporte (m) Q_{al} : vazão de alimentação do biofiltro (m^3/h).

A vazão de alimentação do biofiltro correspondia à soma das vazões do ar umedecido com a vazão da fonte odorante (equação 13):

$$Q_{al} = Q_{ar} + Q_{od} \quad (\text{equação 13})$$

Onde: Q_{ar} : vazão de ar puro da unidade e umidificação (m^3/h); Q_{od} : vazão do odor puro.

A vazão de ar puro utilizada foi de 170,0 l/h e a do odor puro de 6,0 l/h. Assim, Q_{al} foi igual à 176 l/h ou 0,176 m^3/h . A área superficial (A_s) do biofiltro era de $2,83 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. A altura (h) do material suporte foi fixada em 0,90 m. Conseqüentemente o volume (V) do leito filtrante foi de $2,54 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Aplicando os respectivos valores na equação 12 chega-se ao TC aproximado de 52 segundos.

A vazão de alimentação do biofiltro forneceu uma Taxa de Aplicação Superficial (TAS) de aproximadamente $62 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, calculada através da equação 14:

$$TAS = \frac{Q_{al}}{A_s} \quad (\text{equação 14})$$

O valor da TAS aplicada durante a fase de monitoramento esteve de acordo com os valores tipicamente usados em processos de biofiltração que estão na faixa de 50 a 500 m³/m².h (DEVINNY *et al.*, 1999).

4.5 ETAPAS DO EXPERIMENTO

A biofiltração consiste num conjunto de fenômenos que ocorrem no material suporte, dentre os quais a adsorção do contaminante pelo meio suporte, a absorção dos poluentes no filme aquoso formado na superfície do meio suporte e a biodegradação pelos microrganismos contidos no biofilme. Neste sentido, procurou-se ter uma idéia preliminar da eficiência em separado destes três processos para a eficiência global do biofiltro.

4.5.1 Teste da capacidade de adsorção do material suporte

Para a análise da capacidade de adsorção dos odores dos COV da gasolina pelo material suporte, a turfa foi inicialmente peneirada sendo utilizada a granulometria retida na peneira de 2,00 mm de abertura e posteriormente desidratada em estufa a 105 °C por um período de 48 horas. Este procedimento serviu para a eliminação da umidade e de microrganismos presentes, garantindo assim que a redução dos odores seria apenas devido à adsorção pelo material suporte. Posteriormente o material suporte foi colocado na coluna do biofiltro para que este fosse posto em funcionamento. Foi aplicada a condição de operação e assim foram realizadas amostragens do odor bruto e da saída da coluna do biofiltro. Foram realizadas análises olfatométricas e análises físico-químicas das amostras.

4.5.2 *Teste da capacidade de absorção do material suporte*

Para o teste da capacidade de absorção do material suporte, a turfa utilizada para o teste de adsorção foi retirada da coluna do biofiltro para pesagem. Com o peso obtido foi aplicada água por aspersão até que fosse atingido 60% de umidade em relação ao peso seco. Este procedimento garantiu que a redução dos odores pelo biofiltro seria resultado somente da absorção, pois a turfa desidratada tinha atingido a saturação com os testes de adsorção e não havia presença de microrganismos. A turfa úmida foi colocada novamente na coluna do biofiltro e este posto para funcionar. Imediatamente foram coletadas amostras na entrada e saída para análises olfatométricas e físico-químicas.

4.5.3 *Biofiltração*

4.5.3.1 *Biofiltração sem inoculação do material suporte*

Finalizados os testes de adsorção e absorção, foi iniciada a etapa principal do experimento, ou seja, a avaliação da eficiência global do biofiltro compreendendo todos os fenômenos envolvidos, principalmente a biodegradação. Para isto, foi colocada turfa *in natura* na coluna do biofiltro e corrigida sua umidade para que ficasse por volta de 60% em relação à massa seca da turfa. Esta umidade inicial foi aplicada após a verificação prévia da umidade contida na turfa *in natura*, sendo adicionada uma quantidade de água suficiente para se atingir a umidade ideal. A tabela 9 apresenta a quantidade de água adicionada no material suporte ao longo do experimento.

TABELA 9: VOLUME DE ÁGUA ADICIONADO NA SUPERFÍCIE DO MATERIAL SUPORTE

Semana	Data	Volume de água (ml)
1^a	10/jul	200
	13/jul	25
2^a	17/jul	25
	20/jul	25
3^a	24/jul	25
	27/jul	25
4^a	31/jul	25
	3/ago	25

5^a	7/ago	25
	10/ago	25
6^a	14/ago	25
	17/ago	25
7^a	21/ago	25
	24/ago	25
8^a	28/ago	25
	31/ago	25
Total		575

4.5.3.2 Biofiltração com inoculação do material suporte

Após 55 dias de funcionamento, o sistema foi inoculado com microrganismos provenientes do lodo de uma unidade experimental de tratamento de esgotos domésticos, a qual possuía uma densidade elevada de inóculo em sua massa líquida. Este procedimento teve o objetivo de aumentar a quantidade de microrganismos capazes de consumir o contaminante, e assim proporcionar uma melhor eficiência. Desta forma, a manutenção da umidade do biofiltro passou a ser efetuada com a utilização do lodo deste reator. A tabela 10 apresenta a quantidade de lodo adicionado no material suporte longo do experimento.

TABELA 10: VOLUME DE INÓCULO ADICIONADO AO BIOFILTRO

Semana	Data	Volume de inóculo (ml)
9^a	04/set	250 (inicial)
	07/set	25
10^a	11/set	25
	14/set	25
11^a	18/set	25
	21/set	25
12^a	25/set	25
	28/set	25
13^a	02/out	25
	05/Out	25
14^a	09/out	25
	12/out	25
15^a	16/out	25
	19/out	25
16^a	23/out	25
	26/out	25

17^a	30/out	25
	02/nov	50
18^a	06/nov	50
	09/nov	25
19^a	13/nov	25
	16/nov	25
Total		825

O biofiltro ficou em operação durante 140 dias contínuos (início 5/07 até 22/11/2006).

4.6 PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

4.6.1 Amostragem para análise olfatométrica

Para a amostragem do odor foram utilizados sacos Tedlar[®] com capacidade volumétrica aproximada de 60 litros. O Tedlar[®] consiste em um material apropriado para coleta de amostras odorantes porque não adsorve o odor da amostra e também não libera odor para a amostra. A amostragem na entrada do biofiltro foi feita pelo acoplamento do ar odorante bruto diretamente no saco. Este procedimento de coleta direta descartou o uso de bomba de sucção eliminando eventuais fatores de contaminação da amostra. Após a coleta na entrada, que durava cerca de 15 minutos, o ar de alimentação era conectado novamente no biofiltro e posteriormente coletava-se a amostra na saída do reator. Na saída, as amostras foram coletadas através da conexão dos sacos Tedlar[®] diretamente no duto de exaustão do ar tratado. Assim à medida que o fluxo atravessava o material suporte do biofiltro, este era armazenado no saco de amostragem. O tempo de coleta durava cerca de 20 minutos. A figura 17 apresenta a amostragem na entrada e saída do reator.



Figura 17: Amostragem na entrada e saída do reator, com saco Tedlar[®]

Após utilizados, os sacos Tedlar[®] eram purgados através da circulação contínua em seu interior de ar puro proveniente de um sistema de ar comprimido. O ar para limpeza dos sacos contava com um desumidificador e um filtro de carvão ativado para a garantia do fornecimento de um ar completamente inodoro. Os sacos ficavam sendo purgados até a completa isenção do odor residual.

4.6.2 Amostragem para análise físico-química

A amostragem dos compostos orgânicos foi realizada de acordo com a metodologia TQ-17 proposta pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) de 1997. Este método corresponde à amostragem ativa que consiste na passagem dos compostos presentes no ar contaminado por cartuchos (tubos) que em seu interior possuem um material adsorvente (figura 18).

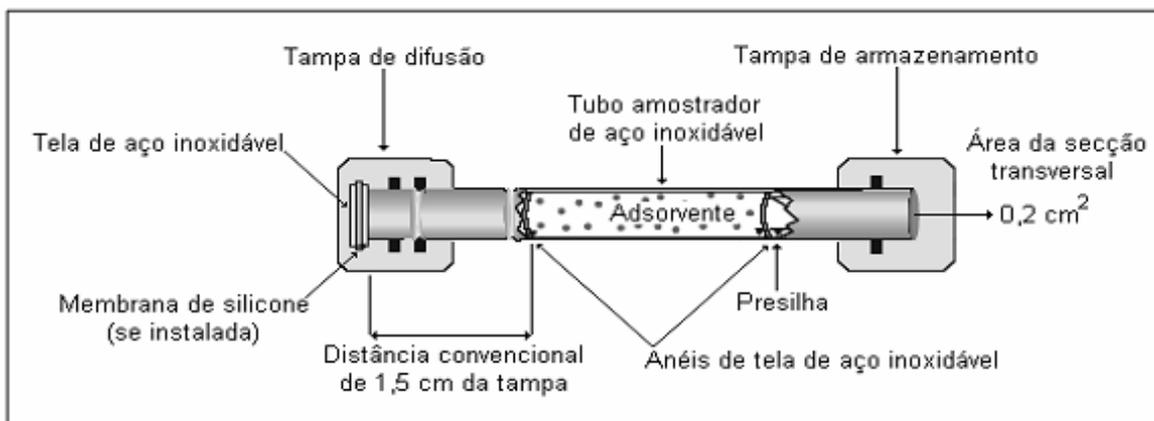


Figura 18: Esquema de um cartucho adsorvente de COV para análise físico-química.
Fonte: PERKIN ELMER, 2000.

Antes de uma amostragem, os cartuchos eram condicionados para eliminar possíveis interferências no processo de análise ou ainda resquícios de uma coleta anterior. Durante o condicionamento ocorre o seguinte: selagem do cartucho pela passagem de uma corrente de gás inerte, teste de estanqueidade, purga com ar na temperatura ambiente e aquecimento a uma temperatura maior que a usada no processo de análise. Após o condicionamento, os cartuchos estão prontos para serem utilizados. A tabela 11 apresenta as especificações dos cartuchos adsorventes utilizados durante o experimento:

TABELA 11: CARACTERÍSTICAS DOS CARTUCHOS DE COLETA

Estrutura	DI (mm)	Comprimento do material adsorvente (mm)	Material adsorvente	Massa de adsorvente (mg)
Aço inoxidável	5,0	60	Carbotrap™	400
Aço inoxidável	5,0	60	Carbotrap™	400
Aço inoxidável	5,0	60	Carbotrap™	400
Aço inoxidável	5,0	60	Carbotrap™	400
Aço inoxidável	5,0	60	Carbotrap™	400

No momento da coleta, os cartuchos foram regulados para adsorver uma vazão de 100 mL/min por um calibrador eletrônico Bios Drycal® modelo DC-Lite. Em seguida, as amostras foram succionadas diretamente pelos pontos de coleta, dispostos na coluna do biofiltro, por uma bomba à vácuo modelo 224-PCXR8, AIRCHEK Sampler de fabricação da SKC Inc. A figura 19 ilustra o momento da amostragem do biofiltro.

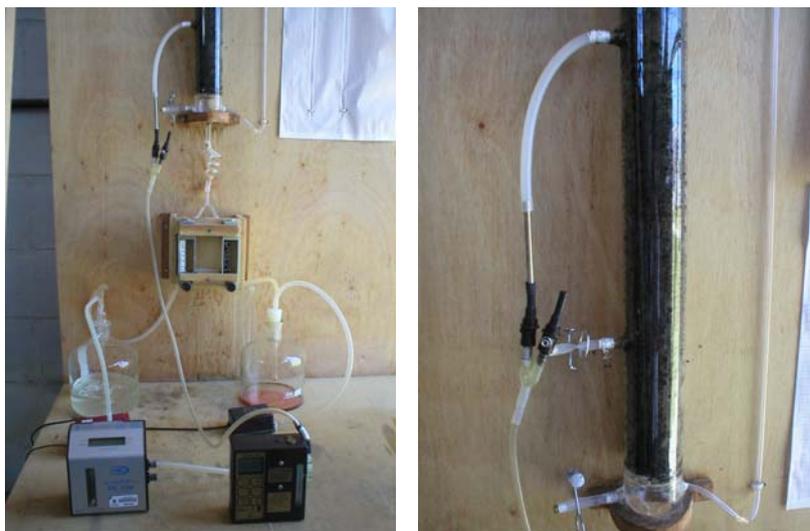


Figura 19: Amostragem com cartucho adsorvente para análise físico-química.

4.7 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES

A verificação do desempenho do biofiltro piloto ocorreu por intermédio da análise sensorial dos odores por olfatometria e análise físico-química por cromatografia gasosa.

4.7.1 *Análise olfatométrica*

4.7.1.1 *Seleção dos jurados*

As análises olfatométricas utilizam o olfato humano como instrumento de avaliação de um odor. Por isso, para a qualidade de uma análise de odor as pessoas componentes do júri devem passar por uma seleção na qual é avaliada a percepção olfativa do indivíduo. Este procedimento corresponde em colocar em ordem crescente ou decrescente de intensidade de odor uma série de frascos, os quais apresentam um composto odorante (n-butanol) diluído em água destilada numa ordem de intensidade que varia na seguinte escala: muito fraco, fraco, médio, forte e muito forte (BELLI, 1995).

O procedimento de seleção consistia em apresentar os frascos aos potenciais jurados de maneira aleatória fazendo com que eles sentissem o odor contido na solução de cada frasco e colocassem em ordem crescente ou decrescente de intensidade do odor. A pessoa que em duas chances conseguisse pôr os frascos na seqüência correta estava apta a compor o júri olfatométrico.

4.7.1.2 Determinação da concentração do odor (K_{50})

Para a determinação da concentração do odor foi utilizado um olfatômetro de diluição dinâmica da marca ODILE modelo 2000. Localizado no Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), o olfatômetro é um equipamento que faz uma seqüência de diluições da amostra do odor para a apresentação aos jurados, sendo capaz de diluir uma amostra com ar puro na faixa de 3 à 2.000.000 de vezes. Para isso, conta com as seguintes unidades: software de comando do aparelho, ar comprimido inodoro, vaso de pressurização, caixa de diluição com contadores de mássicos de vazão e mesa olfatométrica onde se localizam os jurados (figura 20).



Figura 20: Olfatômetro e Júri olfatométrico

O software comanda todas as ações durante a análise. Primeiramente, a amostra odorante contida nos sacos Tedlar[®] é acoplada em um duto dentro do vaso de pressurização, o qual liga a válvula de saída do saco com a caixa de diluição. Feito isto, o vaso de pressurização é fechado e o operador do olfatômetro inicia a análise dando um

comando no software, então o vaso é pressurizado e é atribuída uma diluição inicial para a amostra. A pressão exercida sobre o saco, contido no vaso, faz com que o odor seja liberado para a caixa de diluição onde estão dispostos os contadores mássicos de vazão.

A unidade de diluição das amostras é alimentada pelo sistema de ar comprimido inodoro. Após ser diluído, o odor é enviado para a mesa olfatométrica, onde estão dispostos os jurados. As diluições são realizadas de maneira decrescente e logarítmica. A mesa olfatométrica apresenta seis cabines, onde cada jurado em sua respectiva cabine avalia o odor por intermédio de um painel com três tubos para inalação. A figura 21 apresenta um esquema do funcionamento do olfatômetro.

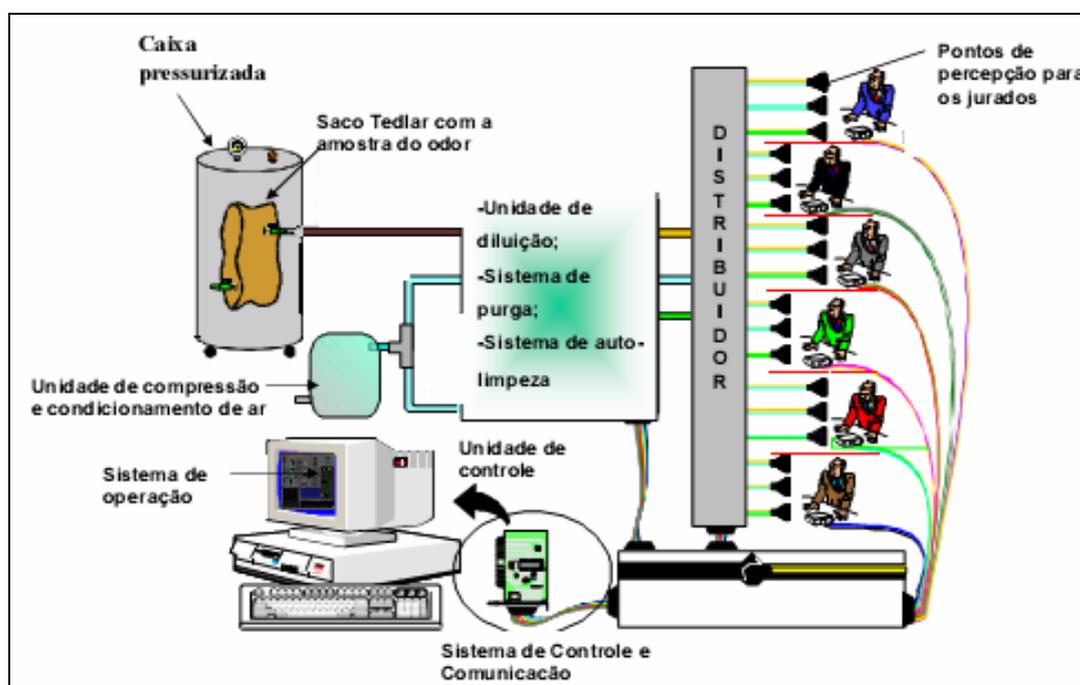


Figura 21: Esquema de funcionamento do olfatômetro.
Fonte: ODILE, 2003

O procedimento de avaliação do jurado corresponde ao método da escolha forçada, ou seja, o jurado deve sentir o fluxo nos três tubos dispostos em cada painel de votação e indicarem qual dos três tubos percebeu o odor. A amostra odorante diluída sai em apenas um tubo, nos outros dois o fluxo é de ar puro. O jurado tem 15 segundos para sentir o fluxo nas três saídas do painel de votação (figura 22) e indicar o tubo no qual sentiu o odor, caso não sinta, deverá apertar um outro botão, que indica que ele não percebeu o odor da amostra.



Figura 22: Painel de votação do olfatômetro

As respostas dos jurados são instantaneamente enviadas para o software, que determina a concentração do odor em unidades de odor por metro cúbico (UO/m³). O objetivo do olfatômetro é a diluição da amostra odorante para a determinação do limite de percepção olfativo (LPO), o qual corresponde ao número de diluições necessárias para que exista a probabilidade de 50% dos jurados sentirem o odor. No LPO da amostra, a concentração do odor é definida por convenção como 1 UO/m³, assim a concentração original do odor será dada pela multiplicação da concentração do odor no LPO (1UO/m³) pelo número de diluições necessárias para se alcançar o LPO.

O olfatômetro ODILE 2000 apresenta a concentração do odor segundo os métodos de cálculo proposto pelas normas ASTM E679-91, CEN 13725.

4.7.1.2.1 Concentração do odor segundo a norma ASTM E679-91

Esta técnica utiliza o protocolo definido pela norma ASTM E679-91. Ela é baseada sobre a estimativa dos limites de percepção individual de cada jurado e calculada a média logarítmica dos limites individuais estimados (EZ_{50p}) para calcular o valor do limite de percepção do júri (EZ_{50}) (ODILE, 2003).

4.7.1.2.2 Concentração do odor segundo a norma CEN 13725

Esta técnica utiliza o protocolo definido pela norma CEN 13725. Ela é baseada sobre o método ASTM E679-91, no entanto, um pós-tratamento é efetuado sobre os valores dos limites individuais com o propósito excluir do cálculo do limite de

percepção médio os limites individuais dos jurados não representativos do grupo (ODILE, 2003).

A triagem das medidas é efetuada com base no parâmetro ΔZ (parâmetro de seleção do júri), ou seja, a relação entre uma estimativa do limite pessoal ΔZ_p e a média geométrica de todas as estimações dos limites individuais numa medição, EZ_{50} , conforme as equações 15 e 16:

$$\text{Se } EZ_{50} \geq \overline{EZ}_{50} \text{ então } \Delta Z = \frac{EZ_{50p}}{EZ_{50}} \quad (\text{equação 15})$$

ou,

$$\text{Se } EZ_{50} < \overline{EZ}_{50} \text{ então } \Delta Z = -\frac{EZ_{50p}}{EZ_{50}} \quad (\text{equação 16})$$

O parâmetro ΔZ deve ser conforme o limite: $-5 \leq \Delta Z \leq 5$.

O jurado que apresentar o ΔZ maior e fora do limite é excluído dos dados, e assim recalcula-se a média geométrica e os ΔZ de cada jurado, esse procedimento é repetido até que todos os membros do painel de jurados estejam dentro do limite (CEN 13725, 1991)

4.7.1.3 Determinação da intensidade do odor

A avaliação da intensidade do odor (IO) foi determinada de acordo com a norma ASTM E-544-75 – 1997 (*Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity*). Essa prática propõe a comparação da intensidade do odor da fonte odorante com a intensidade do odor provocada por uma seqüência de diluições em água destilada de um composto químico odorante de referência.

Para cada diluição do composto de referência foi atribuída uma classificação de intensidade odorante com seu respectivo nível de intensidade, conforme proposto

pela norma AFNOR e adaptado por BELLI e LISBOA (1998). A tabela 12 apresenta a escala de intensidade do odor do composto de referência.

TABELA 12: INTENSIDADE DO ODOR SEGUNDO PROCEDIMENTO DO N-BUTANOL

n – Butanol (g/l)	Intensidade	I	Níveis de intensidade
10	Muito forte	1	1
1,0	Forte	2	2
0,1	Médio	3	3
0,01	Fraco	4	4
0,001	Muito fraco	5	5

Fonte: AFNOR,1993 *apud* BELLI & LISBOA, 1998.

Estas diluições eram acondicionadas em frascos de vidro isentos de qualquer odor residual. O procedimento consistia em fazer os jurados sentirem o odor do n-butanol nos frascos, pela volatilização das moléculas da solução aquosa para o ar. Os jurados sentiam a seqüência da diluição a partir da intensidade mais fraca (muito fraco) até a mais forte (muito forte), este procedimento evitava a saturação instantânea das mucosas olfativas caso a ordem de inalação fosse contrária. Aos jurados era pedido que mentalizassem esta escala de intensidade e desprezassem a qualidade do odor no momento da comparação com a amostra odorante da entrada e saída do biofiltro. Na seqüência, a amostra odorante contida no saco Tedlar[®] era apresentada ao jurado para sua apreciação diretamente no saco. O jurado, individualmente, sentia a amostra e com a escala de intensidade mentalizada fornecida pelo composto de referência, apontava qual frasco da série de diluições apresentava uma intensidade semelhante. Este procedimento fornecia a intensidade da amostra em relação ao n-Butanol. A figura 23 mostra o procedimento de julgamento da intensidade odorante de uma amostra.



Figura 23: Análise da intensidade do odor

A intensidade do odor foi calculada através da equação 17:

$$IO = \frac{1}{n} \cdot \sum W_i \cdot n_i \quad (\text{equação 17})$$

Onde: n: número total de observadores; i: categoria da resposta; W_i : coeficiente da categoria i; n_i : número de respostas da categoria i.

4.7.1.3 Determinação da qualidade do odor

A determinação da qualidade do odor, que corresponde à resposta dada para o seguinte questionamento: O odor da amostra se parece com que? O jurado era submetido a amostra contida no saco e associava com um dos diversos odores. Para o auxílio de sua resposta, nos casos em que os jurados apresentavam dificuldade para expressar sua resposta foi permitido visualizar a tabela 13 adaptada da roda de descrição dos odores proposta por MCGINLEY e MCGINLEY (2002).

TABELA 13: ADAPTAÇÃO DA RODA DE DESCRIÇÃO DOS ODORES.

CATEGORIA	DESCRIÇÃO DO ODOR
Medicinal	Álcool, amônia, anestésico, cânfora, cloroso, desinfetante, mentol, ensaboadado, vinagre.
Floral	Amêndoa, canela, coco, eucalipto, fragrante, herbáceo, lavanda, perfume, rosa, especiaria, baunilha.

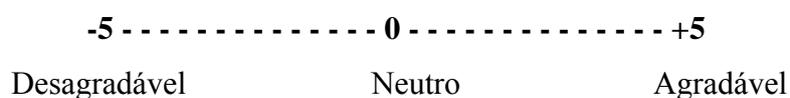
Frutífero	Maçã, cereja, cítrico, cravo, uva, limão, bordo, melão, hortelã, laranja, morango.
Químico	Creosoto, gasolina, graxa, querosene, melado, naftalina, óleo, verniz, pintura, petróleo, plástico, solvente, enxofre, alcatrão, aguarrás, vinil.
Vegetal	Aipo, pepino, endro, alho, pimentão verde, nozes, cebola.
Peixe	Amina, peixe morto.
Ofensivo	Sangue, queimado, cárie, fecal, lixo, pútrido, estrume, carne crua, ovo podre, séptico, esgoto, azedo, urina, vômito.
Terra	Cinza, gramíneo, cogumelo, almiscarado, mofado, turfa, pinho, fumaça, envelhecido, madeira.

Fonte: McGINLEY e McGINLEY, 2002.

A eficiência do biofiltro avaliada por este parâmetro de análise foi avaliada pela redução do percentual das respostas obtidas que descreviam o odor como sendo de gasolina ou químico similar à fonte do odor. Entendeu-se como odor químico similar as seguintes descrições dos odores: óleo, combustível, tinta, solvente, álcool, verniz, químico, querosene, etc.

4.7.1.4 Determinação da hedonicidade

Para a avaliação da hedonicidade das amostras, referente ao grau de agradabilidade ou desagradabilidade provocado pela sensação de um odor inalado, o jurado tinha a tarefa de sentir a amostra odorante bruta e a amostra tratada e atribuir uma nota segundo a escala proposta por McGINLEY e McGINLEY (2002):



4.7.1.4 Determinação do nível de incômodo do odor

O incômodo do odor das amostras de entrada e saída do biofiltro foi determinado pelos jurados pela percepção direta no saco, onde eles apontavam o nível de incômodo do odor seguindo uma escala que variava da seguinte forma: não

incomoda, incomoda pouco, incomoda, incomoda muito e incomoda extremamente (tabela 14).

O índice de incômodo (II) foi calculado segundo a VDI 3883 parte 2 (1993). O índice de incômodo de um odor foi calculado pela equação 18:

$$II = \frac{1}{n} \cdot \sum Wi \cdot ni \quad (\text{equação 18})$$

Onde: n: número total de observadores; i: categoria da resposta; Wi: coeficiente da categoria i; ni: número de respostas da categoria i.

TABELA 14: ESCALA DE INCÔMODO DE UM ODOR

Respostas	Wi
Não incomoda	0
Incomoda pouco	25
Incomoda	50
Incomoda muito	75
Incomoda extremamente	100

Fonte: VDI 3883 parte 2, 1993.

Ao mesmo tempo em que os jurados determinavam a intensidade, qualidade, hedonicidade e o índice de incômodo do odor, foi adotada a estratégia de se avaliar estes parâmetros diretamente na entrada e saída do biofiltro. Esta medida foi adotada porque a medida que os sacos eram usados eles passaram a apresentar um odor residual mesmo após a purga. Desta maneira, após sentirem o odor através do uso do saco Tedlar® os jurados foram levados ao local do experimento para a avaliação direta no biofiltro. Este procedimento permitiu examinar a influência do material de armazenagem das amostras. Foi constatado que os resultados obtidos pela percepção no saco e no experimento apresentavam diferenças, e por isso serão apresentados os resultados obtidos pela percepção direta no biofiltro piloto.

Para a análise direta no reator, os jurados foram instruídos a sentirem o odor diretamente nos tubos de entrada e saída do reator, como mostra a figura 24. O procedimento consistia em sentir o odor no duto de entrada e saída do biofiltro.

Individualmente, cada jurado, sentia o odor e fornecia sua resposta referente à intensidade, qualidade, hedonicidade e incômodo do odor de acordo com a metodologia anteriormente apresentada.



Figura 24: Percepção diretamente na entrada e saída do biofiltro.

4.7.2 Análise físico-química

Foram realizadas análises físico-químicas qualitativas e quantitativas. As análises qualitativas serviram para identificar os compostos presentes na mistura odorífera, tanto no efluente bruto quanto na amostra tratada. Na etapa de biofiltração, após inoculação do material suporte, a análise quantitativa na entrada e saída do biofiltro das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xilenos foi utilizada como parâmetro para se avaliar o decaimento da massa destes compostos ao longo da altura do reator.

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Controle da Qualidade do Ar por um conjunto composto por uma unidade de Dessorção Térmica Automática (DTA) da marca Perkin Elmer modelo TurboMatrix, Cromatografia Gasosa (CG) da marca Perkin Elmer modelo Autosystem XL e Espectrometria de Massa (MS) da marca Perkin Elmer modelo Turbo Mass.

Os cartuchos contendo a amostra com os compostos químicos coletados no biofiltro foram colocados no carrossel do DTA para que fossem dessorvidos e enviados para a coluna cromatográfica. A coluna cromatográfica, presente na unidade de Cromatografia Gasosa, é uma estrutura capilar com um comprimento definido que apresenta em seu interior uma fase estacionária. Após serem dessorvidos termicamente os compostos são transportados para a coluna cromatográfica por uma fase móvel. A separação dos compostos ocorre pela afinidade entre o composto e a fase móvel ou a fase estacionária. Os compostos com maior afinidade com a fase móvel permanecem um menor tempo na coluna até atingir a unidade de Espectrometria de Massa, em contrapartida, compostos com uma afinidade maior com a fase estacionária apresentarão um tempo de retenção mais longo. A figura 25 apresenta as unidades em separado e a figura 26 apresenta o conjunto completo utilizado nas análises físico-químicas, respectivamente.



Figura 25: Dessorção Térmica Automática, Cromatografia Gasosa, Espectrometria de Massa

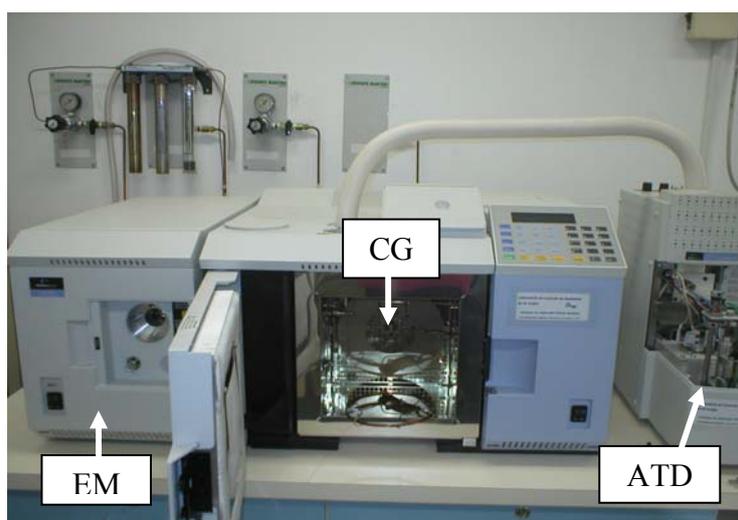


Figura 26: DTA, CG, EM

Após serem separados os compostos recebem um bombardeamento de elétrons. O espectro de massas é um gráfico em dois eixos que relaciona a massa do íon gerado (m , ou m/z , onde z é a carga positiva do íon) à sua abundância. Durante o processo de ionização e etapas de fragmentações na origem do íon (onde ocorre a reação da molécula com os íons) diferentes números de íons (M^+ , A^+ , B^+) são formados e medidos pelo espectrômetro de massa. Os números de íons individuais são referidos como abundância dos íons. Assim, o espectro de massas registra a massa (ou m/z) no eixo x e sua abundância correspondente no eixo y como uma série de picos. O pico correspondente ao íon de maior abundância é chamado de pico base que pode corresponder ao íon molecular ou qualquer um dos fragmentos iônicos. O espectro de massas é característico para diferentes substâncias e pode ser usado como uma impressão digital para identificar a substância por comparação com um espectro já conhecido (disponível no banco de dados do cromatógrafo, neste caso o Nist 98 Mass Spectral - Versão 2.1 associado ao software Turbo Mass, versão 4.1.1) fornecendo assim o nome do provável composto (SCHIRMER, 2004).

4.7.3 Análise estatística dos dados

Foi realizada uma análise estatística dos dados obtidos semanalmente ao longo do período de monitoramento do biofiltro (12 de julho a 22 de novembro). Os parâmetros avaliados estatisticamente foram: concentração, intensidade, qualidade, hedonicidade e incômodo do odor e também parâmetros de controle ($T^{\circ}C$, pH e Umidade %).

A análise estatística consistiu de uma parte descritiva com a determinação das estatísticas descritivas básicas, e de uma parte inferencial, que testou se há diferença significativa entre as etapas da biofiltração: sem inoculação (SI) e com inoculação (CI) do material suporte. A análise inferencial foi baseada na Análise de Variância (ANOVA) com um fator e no teste de comparação múltipla de TUKEY, para a identificação se há diferença estatística significativa entre os tratamentos nos parâmetros analisados. Verificou-se, também, se existiram correlações entre alguns parâmetros com relação às entradas, saídas e eficiências destes com relação aos parâmetros de controle.

V RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões referentes aos dados obtidos ao longo do período de operação do biofiltro piloto que se realizou durante 140 dias. Conforme destacado na metodologia foi proposta inicialmente uma avaliação prévia da capacidade de adsorção e absorção do material suporte. Finalizadas estas etapas foi dada a partida ao biofiltro, que inicialmente passou a operar com os microrganismos presentes naturalmente no meio suporte. Esta etapa foi denominada como etapa de biofiltração sem inoculação do material suporte. Após esta fase uma carga de microrganismos oriundos de um sistema de tratamento de esgoto doméstico foi adicionada ao leito do material suporte. O biofiltro passou a operar com a ajuda de microrganismos externos ao material suporte, esta fase foi denominada de etapa de biofiltração com inoculação do material suporte. Para efeitos de análise e discussão serão apresentados os resultados para a concentração do odor referente às normas ASTM E679-91 e CEN 13725.

5.1. TESTE DE ADSORÇÃO

Para o teste de adsorção da turfa foram coletadas cinco amostras: a primeira referente ao odor bruto (pré-adsorção) e as quatro restantes coletadas na saída (pós-adsorção) da coluna do biofiltro após 20, 40, 60 e 100 minutos de contato do gás odorante com o material suporte desidratado.

5.1.1 Concentração do odor segundo a norma ASTM-E679-91

A concentração odorante para entrada do biofiltro foi de 16569 UO/m³ (unidades de odor por metro cúbico). Já as amostras da saída do biofiltro apresentaram para os tempos de 20, 40, 60 e 100 minutos, apresentaram respectivamente as seguintes concentrações do odor: 6410, 5303, 8279 e 15098 UO/m³.

Estes valores forneceram as seguintes eficiências para a redução do odor: para o TC de 20 minutos a redução do odor foi de 61%, para o TC de 40 minutos a

redução foi de 68 %, após 60 minutos a eficiência foi de 50% e finalmente após 100 minutos de passagem do gás odorante pelo material suporte a redução do odor foi de 9,0%, conforme apresentado na figura 27.

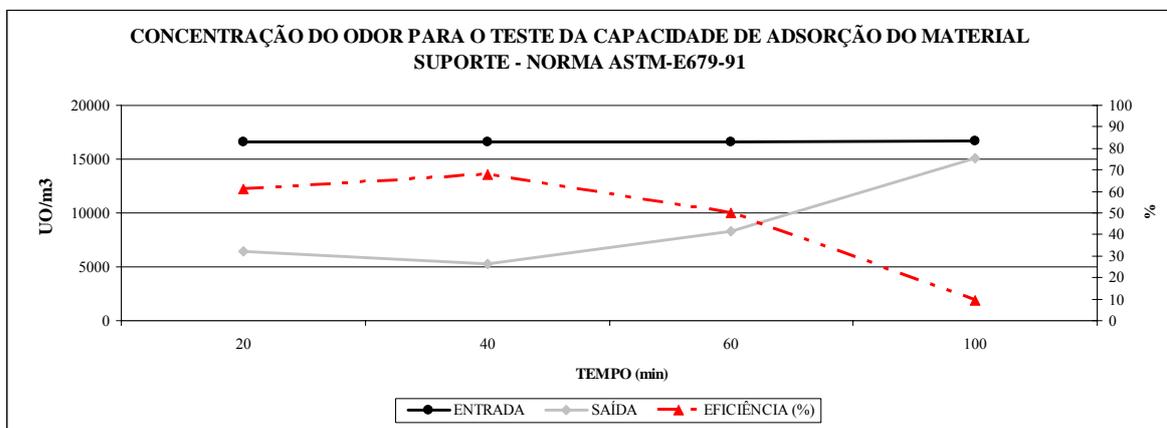


Figura 27: Concentração do odor na entrada e saída do biofiltro para o teste da capacidade de adsorção do material suporte segundo a norma ASTM-E679-91.

Avaliando a figura 27 é possível observar que após 100 minutos de contato do gás odorante com o material suporte desidratado existe uma tendência de aproximação entre as concentrações de entrada e saída. A concentração de entrada foi de 16569 UO/m^3 e após 100 minutos de contato foi de 15098 UO/m^3 , tecnicamente pode-se afirmar que estas concentrações são iguais considerando a margem de erro associada às respostas dos jurados. Conseqüentemente, a curva que representa os valores da eficiência do processo de adsorção decresce substancialmente após 100 minutos de contato do ar odorante com a turfa. Após 100 minutos foi observada a saturação da turfa. Esta saturação é uma resposta à baixa capacidade de adsorção consequência de sua baixa porosidade. Meios adsorventes são preparados para tal fim, diferentemente da turfa que é de origem natural.

Segundo DEVINNY *et al.*, (1999) a adsorção é normalmente usada para o controle de COV com baixa pressão de vapor e altos pesos moleculares. A ineficiência da turfa como material adsorvente de COV constituintes da gasolina pode ser explicada por esta razão, já que a maior parte de seus compostos apresentam uma capacidade de volatilização muito alta.

5.1.2 Concentração do odor segundo a norma CEN 13725

De acordo com a norma CEN 13725 a concentração para a amostra odorante bruta foi de 20911 UO/m³. Já após à passagem pelo leito adsorvente foram obtidos os seguintes valores: para o TC de 20, 40, 60 e 100 minutos obteve-se respectivamente, 6679, 5746, 8593, e 16982 UO/m³.

Conforme apresentado na figura 28 o percentual de redução do odor para 20 minutos de TC foi de 68%, para 40 minutos eficiência foi de 73 %, em 60 minutos a redução do odor foi 59% e após 100 minutos de passagem do gás odorante pelo material suporte a redução do odor foi de 19%.

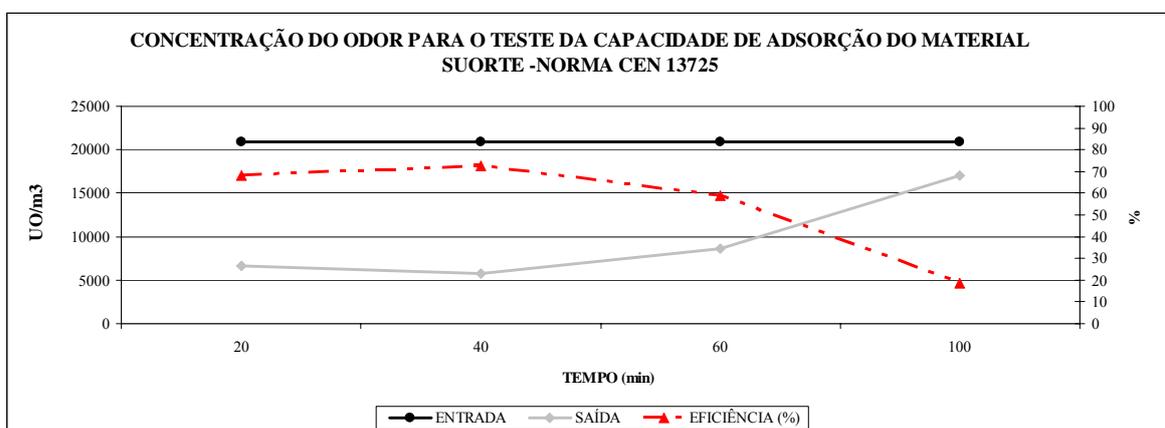


Figura 28: Concentração do odor na entrada e saída do biofiltro para o teste da capacidade de adsorção do material suporte segundo a norma CEN 13725.

Da mesma forma que o método de cálculo proposto pela norma ASTM E-679-91 é possível observar que em 100 minutos de contato do gás odorante com a turfa seca a concentração do odor pós-adsorção tende a se igualar com a concentração do odor bruto.

5.1.3 Intensidade do odor

A capacidade de adsorção do gás odorante pelo material suporte foi avaliada segundo a redução da intensidade do odor. Foram verificadas cinco amostras, a primeira referente à entrada e as outras quatro correspondentes aos tempos de contato do poluente com o leito adsorvente (20, 40, 60 e 100 minutos). Todas as cinco amostras

apresentaram um nível de intensidade máximo, ou seja, os jurados qualificaram o odor como sendo muito forte. A figura 29 apresenta as respostas dos jurados para a intensidade do odor das amostras do teste da capacidade de adsorção da turfa.

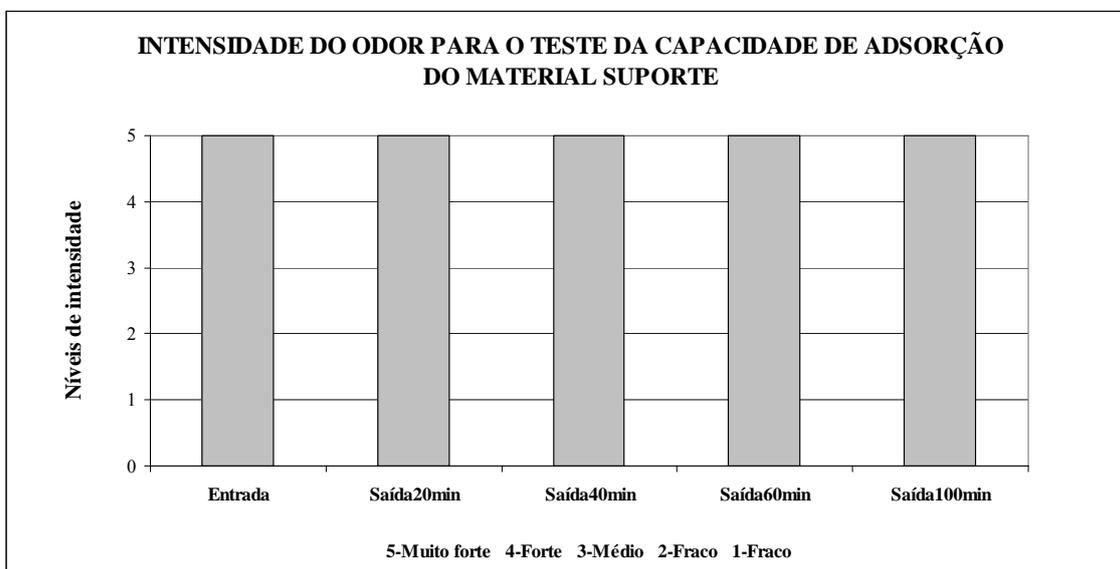


Figura 29: Intensidade do odor para avaliação da capacidade de adsorção da turfa.

A verificação da intensidade do odor determinada no teste mostra que a turfa não foi capaz de adsorver as moléculas odorantes presentes no fluxo contaminado por vapor de gasolina.

5.1.4 Qualidade do odor

As cinco amostras foram avaliadas também segundo o parâmetro qualidade do odor, que corresponde descrever com que odor se parece. Para a amostra contendo o ar odorante pré-adsorção bem como as quatro amostras restantes referentes aos tempos de 20, 40, 60, e 100 minutos de contato com a turfa, segundo os jurados, todas foram descritas como odor de gasolina. A figura 30 ilustra o comportamento das respostas dos jurados para a descrição da qualidade do odor.

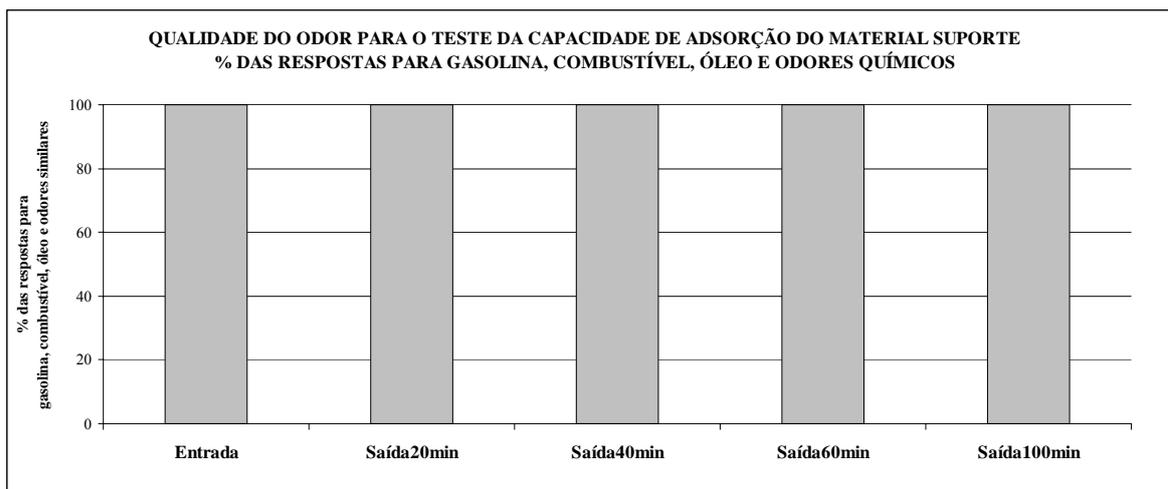


Figura 30: Qualidade do odor para avaliação da capacidade de adsorção da turfa.

Em 20 minutos de passagem do contaminante pelo leito, que neste momento apresentava seus poros insaturados e aptos para adsorver as moléculas odorantes, foi obtida a mesma descrição que o odor bruto. Considerando que este experimento tem por objetivo servir de base para implantação em escala real de um processo de biofiltração para desodorização COV de combustíveis, os resultados mostram que a adsorção dos contaminantes pela turfa seria efetiva apenas nos primeiros minutos de funcionamento do equipamento, aplicando-se as mesmas condições de trabalho deste experimento.

5.1.5 Hedonicidade do odor

As cinco amostras foram avaliadas segundo o grau de agradabilidade e desagradabilidade do odor e para a amostra da entrada foi obtido um valor de -3,83. Já para as amostras de saída, relativas aos tempos de passagem do ar contaminado pelo adsorvente, foram obtidos os seguintes valores: após 20, 40, 60 e 100 minutos a hedonicidade das amostras foi de -3,17, -3,67, -3,67 e -4,00 respectivamente. A figura 31 ilustra os resultados obtidos:

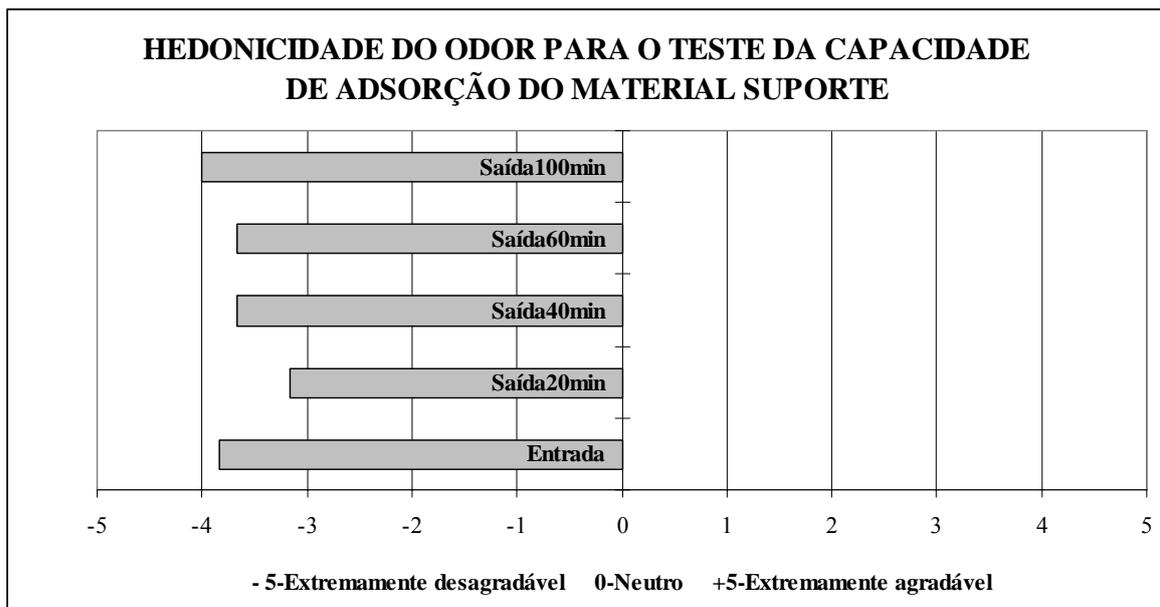


Figura 31: Hedonicidade do odor para avaliação da capacidade de adsorção da turfa.

Aos 100 minutos de contato o odor atinge um nível de hedonicidade ligeiramente superior ao valor de entrada, este fato é compreensível devido ao grau de subjetividade associado ao método sensorial de análise. A hedonicidade determinada confirma a pouca eficiência da turfa em adsorver os odor dos COV da gasolina nas condições aplicadas no experimento.

5.1.6 Incômodo do odor

O nível de incômodo determinado para o odor pré-adsorção foi máximo, ou seja, corresponde à classificação “incomoda extremamente” e ao valor 100. Após 20 e 40 minutos de passagem do ar odorífero pela turfa os jurados classificaram estas amostras entre os níveis “incomoda muito” e “incomoda extremamente”, obtendo-se um valor de 87,5. As amostras referentes aos tempos de passagem do ar odorante de 60 e 100 minutos obtiveram ambas o nível máximo de incômodo, 100. A figura 32 apresenta os níveis de incômodo observados pelos jurados para a avaliação da capacidade adsorção da turfa.

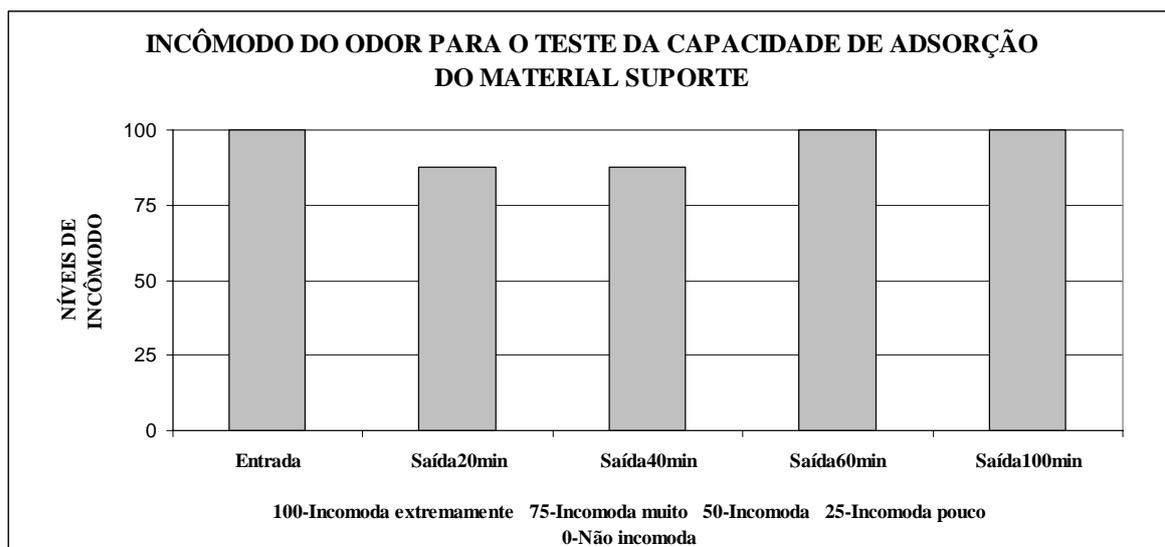


Figura 32: Incômodo do odor para avaliação da capacidade de adsorção da turfa.

Este parâmetro de análise de um odor corrobora a idéia de que a turfa é ineficaz para adsorver as moléculas orgânicas responsáveis pelo odor gerado a partir da gasolina líquida.

5.1.7 Avaliação química qualitativa

Para uma completa avaliação dos odores se faz necessária uma avaliação química dos compostos odorantes responsáveis pela sensação odorante (LE CLOIREC *et al.*, 1991). Desta forma, o uso de métodos analíticos para a avaliação dos compostos é o método mais adequado (GOSTELOW e PARSONS, 2001).

A avaliação química qualitativa permitiu a identificação dos COV constituintes da fonte do odor. Para a amostra referente ao odor bruto (pré-adsorção) foram identificados 43 compostos, após 20 minutos de contato com o material suporte desidratado foram identificados 43 compostos, após 40 minutos 31 compostos e após 60 minutos 36 compostos. Nos anexos 1 e 2 estão listados os compostos detectados para a amostra odorante bruta e após 60 minutos de contato com a turfa desidratada.

A análise qualitativa mostra que a turfa não apresentou uma boa capacidade de adsorção dos COV constituintes da gasolina. Os resultados mostraram uma redução pouco significativa da quantidade de compostos detectados nas amostras após a adsorção em relação à amostra com o odor bruto. No entanto, em se tratando de uma

avaliação de um impacto de odor, a verificação da eficiência de um sistema de tratamento pela verificação da redução da quantidade de compostos pode ser inconsistente. Isto porque, em se tratando de odor, um simples composto pode ser responsável por provocar uma sensação odorante, dependendo da sua concentração e seu limite de percepção, como é o caso do H_2S em sistemas de tratamento de esgotos domésticos. Ao contrário, uma mistura gasosa contendo dezenas de compostos pode não ser suficiente para causar uma impressão de odor se as concentrações mássicas de seus constituintes estiverem abaixo do limite de percepção olfativo. Por isso, uma avaliação química deve vir acompanhada de uma avaliação sensorial olfativa.

Neste caso, a avaliação química qualitativa dos compostos ratifica os resultados obtidos pela análise olfatométrica, onde foi determinada uma baixa redução do odor pelo fenômeno de adsorção da turfa.

Esta baixa eficiência da turfa como material adsorvente pode ser visualizada pelos cromatogramas das amostras. Sob o ponto de vista da eficiência do processo de adsorção, os cromatogramas mostram que a redução dos compostos ao longo do teste foi quase nula. Cada composto detectado apresenta uma área cromatográfica específica, a qual é diretamente proporcional à sua concentração mássica (SKOOG, 2002). Avaliando os três cromatogramas referentes a pós-adsorção para os tempos de contato de 20, 40 e 60 minutos, percebe-se que não houve uma redução significativa da área cromatográfica em relação ao cromatograma da amostra odorante pré-adsorção (figura 33).

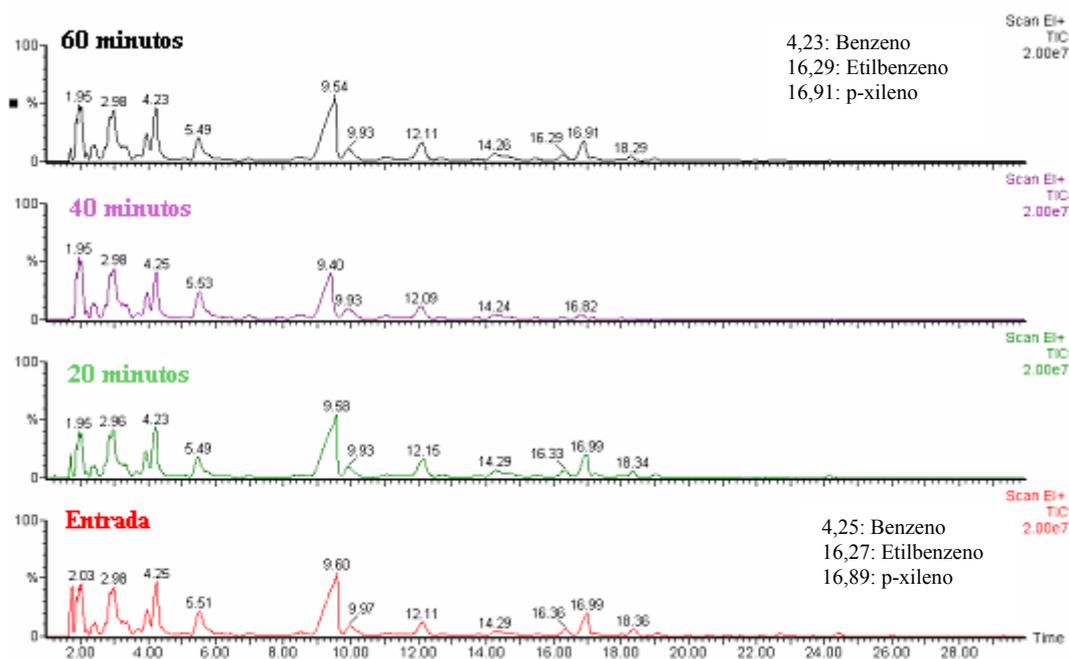


Figura 33: Cromatogramas referentes ao teste de capacidade de adsorção da turfa

Dentre os compostos conhecidos como BTEX, foi determinada a presença de benzeno, etilbenzeno e p-xileno em todas as amostras analisadas.

DEVINNY *et al.*, (1999), relatam que a adsorção é normalmente usada para o controle de COV com baixa pressão de vapor e altos pesos moleculares. Isto pode explicar a baixa eficiência da turfa em adsorver os compostos presentes na gasolina, já que estes apresentam uma capacidade de volatilização muito alta.

5.2. TESTE DE ABSORÇÃO

Um outro fenômeno importante em se tratando de biofiltração corresponde à capacidade de absorção das moléculas odorantes pelo material suporte. Partindo desta premissa foram realizados testes para se avaliar a capacidade de absorção dos poluentes pela turfa. Foram realizadas três análises olfatométricas nos dias 28, 29 e 30 de junho de 2006. A umidade foi mantida em torno de 60% durante os três dias de realização do teste.

5.2.1 Concentração do odor segundo a norma ASTM-E679-91

As concentrações das amostras do dia 28 de junho correspondentes à entrada e saída da coluna do biofiltro, preenchido com a turfa úmida, foram de 2895 e 1955 UO/m³, refletindo uma eficiência de 32%. Para as amostras do dia 29 de junho a concentração do odor pré-absorção foi de 8785 UO/m³ e a concentração de saída foi de 1830 UO/m³, resultando numa eficiência de 79%. Finalmente, as concentrações para entrada e saída do leito de turfa umedecido no dia 30 de junho foram respectivamente 4800 e 1318 UO/m³, por conseqüência a eficiência de redução do odor foi de 73%, como pode ser visto na figura 34.

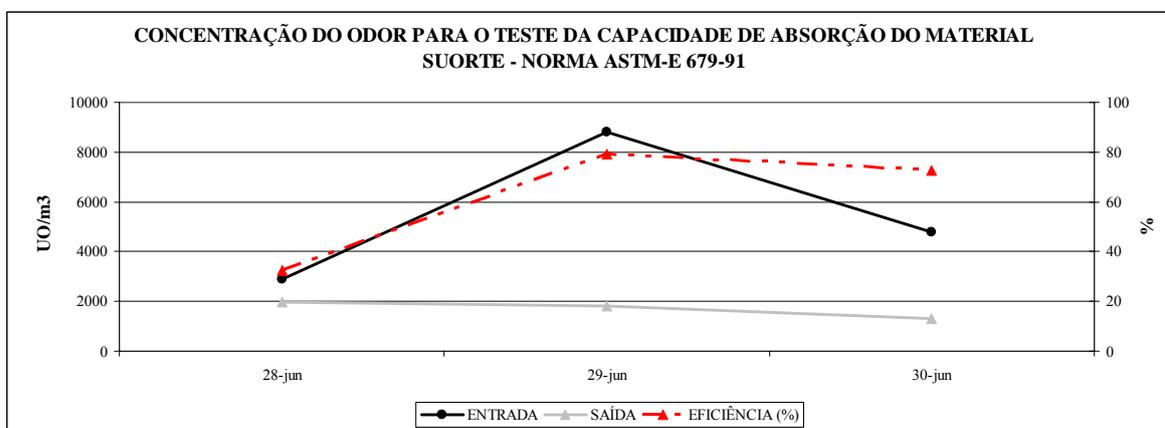


Figura 34: Concentração do odor na entrada e saída do biofiltro para o teste da capacidade de absorção do material suporte segundo a norma ASTM-E679-91.

Em se tratando da concentração do odor, os resultados mostraram que a turfa apresenta uma tendência em manter a umidade do material suporte e com isso favorecer a transferência dos compostos contidos na fase gasosa para fase aquosa. Em três dias de funcionamento o percentual de redução do odor indicou uma boa estabilidade, mantendo-se no segundo dia de funcionamento em 73% e no terceiro dia em 79%. Este desempenho confirma uma das propriedades que fazem com que a turfa seja um dos materiais mais utilizados como suporte em biofiltros, que é sua capacidade de retenção de água.

Os resultados mostraram que num processo de tratamento de odores de COV de combustíveis por biofiltração a base de turfa, a desodorização será favorecida pela absorção dos contaminantes pelo filme aquoso formado no material suporte.

5.2.2 Concentração do odor segundo a norma CEN 13725

A concentração do odor para a amostra bruta do dia 28 de junho foi 5562 UO/m³ e para a amostra tratada foi de 2986 UO/m³, resultando numa eficiência de 46% (figura 35). No segundo dia de teste a concentração de entrada foi de 9283 UO/m³ e a concentração de saída foi 4146 UO/m³, com isso a redução do odor foi de 55%. As amostras do dia 30 de junho para entrada e saída resultaram nesta ordem numa concentração de 5801 e 1826 UO/m³, conferindo 69% de eficiência.

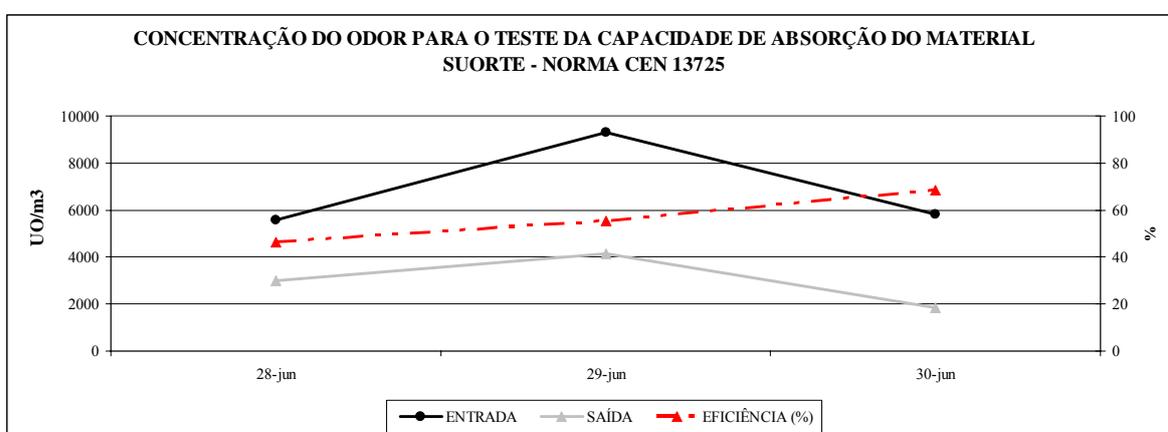


Figura 35: Concentração do odor na entrada e saída do biofiltro para o teste da capacidade de absorção do material suporte segundo a norma CEN 13725.

Os resultados de ambas as normas não apresentam diferenças significativas e indicam que a turfa como meio suporte para o tratamento de COV da gasolina favorece a absorção dos contaminantes, atuando efetivamente na redução da concentração do odor.

5.2.3 Intensidade do odor

Para a amostra pré-absorção do dia 28 de junho a intensidade do odor ficou entre os níveis “forte” e “muito forte”, já a amostra de pós-absorção pelo leito de turfa úmido apresentou uma intensidade odorante entre “médio” e “forte”. As amostras de entrada e saída do dia 29 de junho apresentaram os respectivos níveis de intensidade: 4,83 (entre “forte” e “muito forte”) e 3,67 (entre “médio” e “forte”). No 30 de junho, foi obtida para a amostra bruta odorífera uma intensidade de 4,58 (entre “forte” e “muito

forte”) e após o percurso do fluxo contaminado pelo material suporte um valor de 3,42 (entre “médio” e “forte”). A figura 36 ilustra o comportamento da intensidade do odor durante a avaliação da capacidade de absorção dos odores emanados pelo vapor de gasolina.

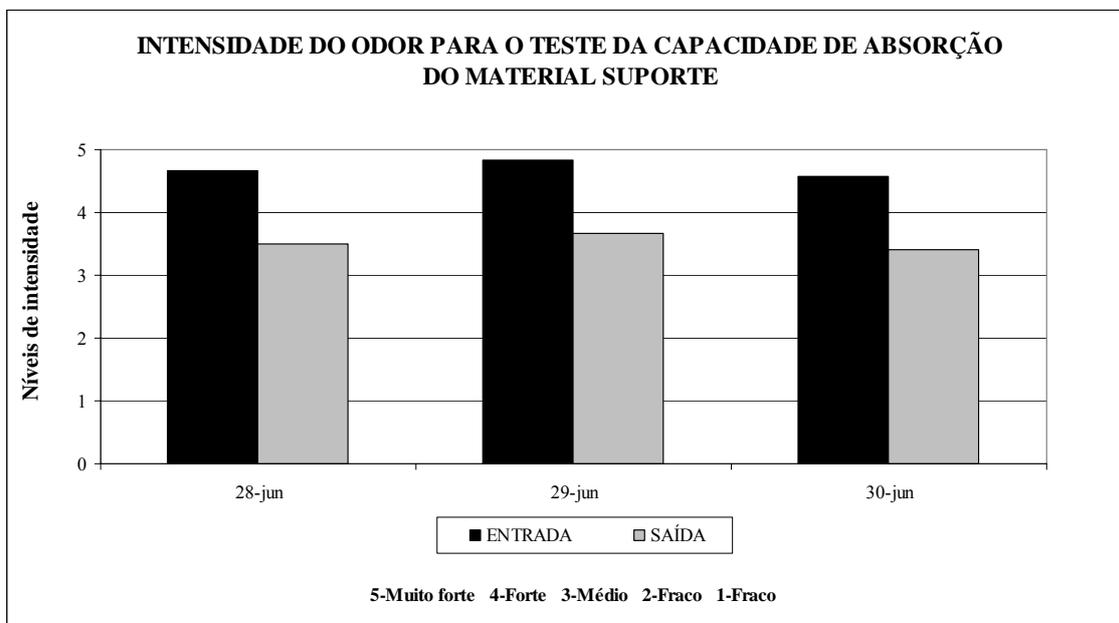


Figura 36: Intensidade do odor para avaliação da capacidade de absorção da turfa.

Os resultados mostraram que a intensidade média observada para as amostras após a passagem pela turfa umedecida melhorou em relação a amostra odorante bruta. Esta melhora dos níveis de intensidade indica que houve a absorção de compostos no filme aquoso formado na superfície do material suporte, no entanto, em todas as amostras o odor de saída apresentaram níveis de intensidade significativos (entre “médio” e “forte”).

5.2.4 *Qualidade do odor*

O odor foi descrito como sendo de gasolina por 100% dos jurados para todas as amostras odorantes pré-absorção nos três dias de análise (figura 37). Para a amostra da saída referente ao dia 28 de junho 83% dos jurados descreveram o odor como sendo de gasolina ou de qualquer odor químico similar (combustível, óleo,

solvente, tinta, álcool, éter, etc.). Para as amostras de saída dos dias 29 e 30 de junho a porcentagem dos jurados que perceberam odor de gasolina ou similar foi de 66%.

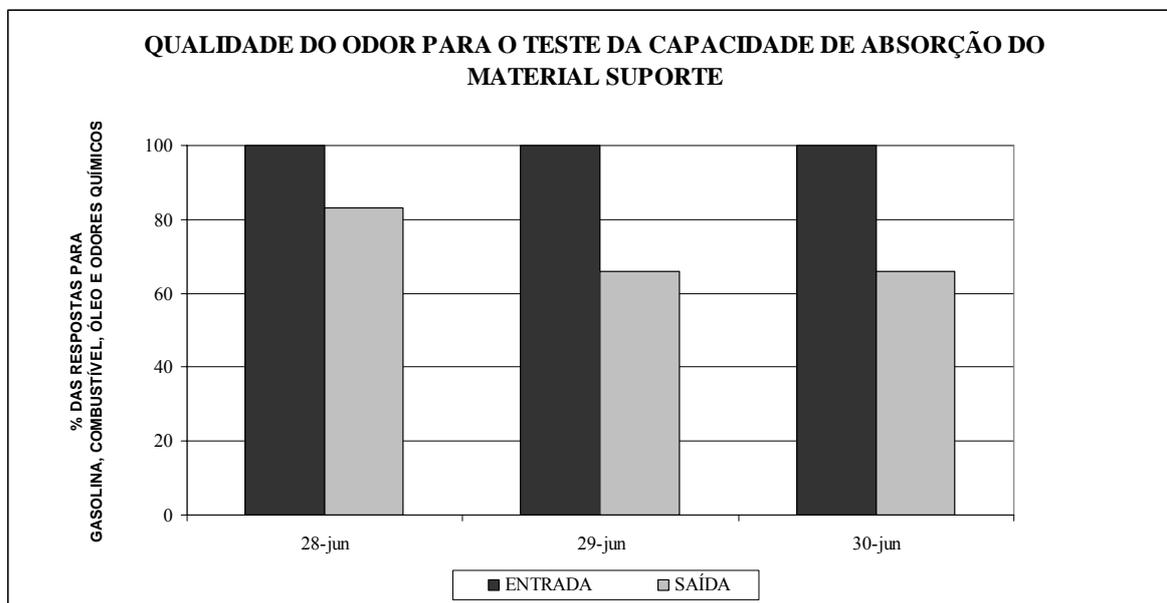


Figura 37: Qualidade do odor para avaliação da capacidade de adsorção da turfa.

A absorção dos poluentes pelo material suporte proporcionou a redução do número de jurados que descreveram o odor na saída como sendo de gasolina ou similar, nos dias 29 e 30 de junho esta redução foi mas significativa. Sendo que as pessoas que não julgaram o odor da como sendo de gasolina ou químico similar o descreveram como terra molhada ou vegetal. Esta descrição é condizente com o odor característico da turfa.

Durante as análises para determinação da concentração do odor com o olfatômetro, alguns jurados descreveram o odor percebido das amostras de saída como sendo de terra molhada.

5.2.5 Hedonicidade do odor

A hedonicidade determinada para a amostra odorante bruta do dia 28 de junho foi de -4,17 e para a saída de -2,83. Para o dia 29 de junho foram determinados para entrada e saída respectivamente -3,83 e -2,67. Para o dia 30 de junho o efluente odorante bruto apresentou um valor de -3,75, para a amostra tratada o valor foi de -2,58.

A figura 38 ilustra os resultados para a hedonicidade para o teste de absorção do material suporte.

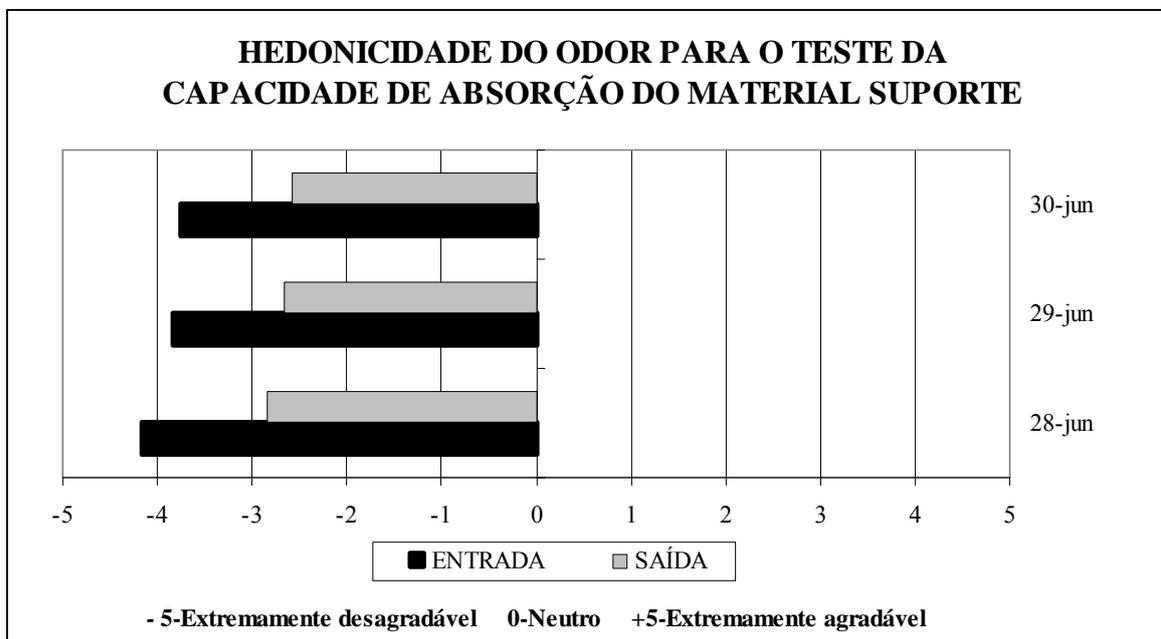


Figura 38: Hedonicidade do odor para avaliação da capacidade de absorção da turfa.

A hedonicidade média verificada para as amostras contendo o odor bruto do vapor de gasolina foi de -3,91 e após a absorção pelo leito de turfa foi de -2,69. O teste mostrou que houve uma redução real do grau de desagradabilidade, porém não o suficiente para que o nível hedônico atingisse a neutralidade ou até mesmo valores agradáveis. Mesmo assim, o teste foi positivo no sentido de demonstrar a capacidade que a turfa apresenta em agregar eficiência ao processo de biofiltração devido à absorção dos compostos odoríferos para o filme aquoso formado em sua superfície.

5.2.6 Incômodo do odor

O índice de incômodo odorante determinados pelo corpo de jurados para a amostra da entrada do dia 28 de junho foi de 91,67 e para saída de 62,50. As amostras de entrada e saída do dia 29 de junho, apresentaram respectivamente um grau de incômodo de 95,83 e 66,67. No dia 30 de junho o odor bruto apresentou um valor hedônico de 87,50 e a amostra pós-absorção apresentou um valor de 65,0. A figura 39

apresenta o comportamento do nível de incômodo para o teste de absorção do meio suporte.

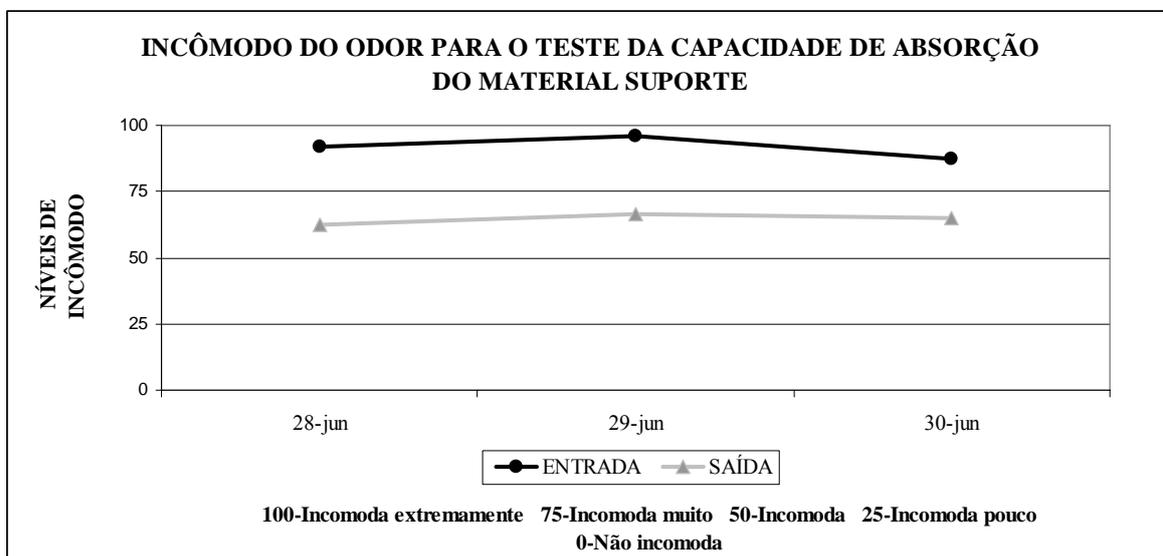


Figura 39: Incômodo do odor para avaliação da capacidade de absorção da turfa.

O fenômeno de absorção desempenhado pelo material suporte favoreceu uma redução real do nível de incômodo do odor provocado pelos compostos constituintes da gasolina. Prova disso é a média encontrada para as amostras do efluente bruto que foi de 91,67 (entre “incomoda muito” e “incomoda extremamente”), em contrapartida a média do incômodo para as amostras pós-absorção foi de 64,72 (entre “incomoda” e “incomoda muito”). Porém esta redução não pode ser considerada muito expressiva quando se pensa em um estudo de impacto de odor, porque, mesmo após a absorção, o odor percebido ainda causava incômodo aos jurados.

5.2.7 Avaliação química qualitativa

A avaliação qualitativa foi realizada para a amostra do dia 29 de junho. Para a amostra odorante bruta foram identificados 44 compostos, já para a amostra tratada foram identificados 33 compostos. Sob o ponto de vista da redução da quantidade de compostos a eficiência foi pouco significativa. Porém, a eficiência avaliada pela redução da quantidade de compostos presentes na entrada e saída do sistema de tratamento não é um parâmetro completamente confiável num estudo de

redução dos odores. Porque a redução numérica da quantidade de compostos não se traduz necessariamente em redução da sensação do odor. A lista completa dos compostos identificados pode ser vista nos anexos 3 e 4.

A verificação das áreas cromatográficas de cada composto apresentadas nos cromatogramas fornece subsídios mais sólidos para a avaliação da eficiência do biofiltro piloto. Ao se visualizar a área da amostra odorante bruta percebe-se que esta apresenta uma superioridade insignificante em relação à amostra da saída. Mesmo que visualmente esta redução não tenha sido muito significativa, conforme mostra a figura 40, a olfatometria demonstrou que houve uma melhora proporcionada pelo fenômeno de absorção dos cinco parâmetros analisados (concentração, intensidade, hedonicidade, qualidade e incômodo do odor). Isto indica que frações mássicas dos compostos responsáveis por produzir a sensação do odor tenham sido absorvidas pelo material suporte

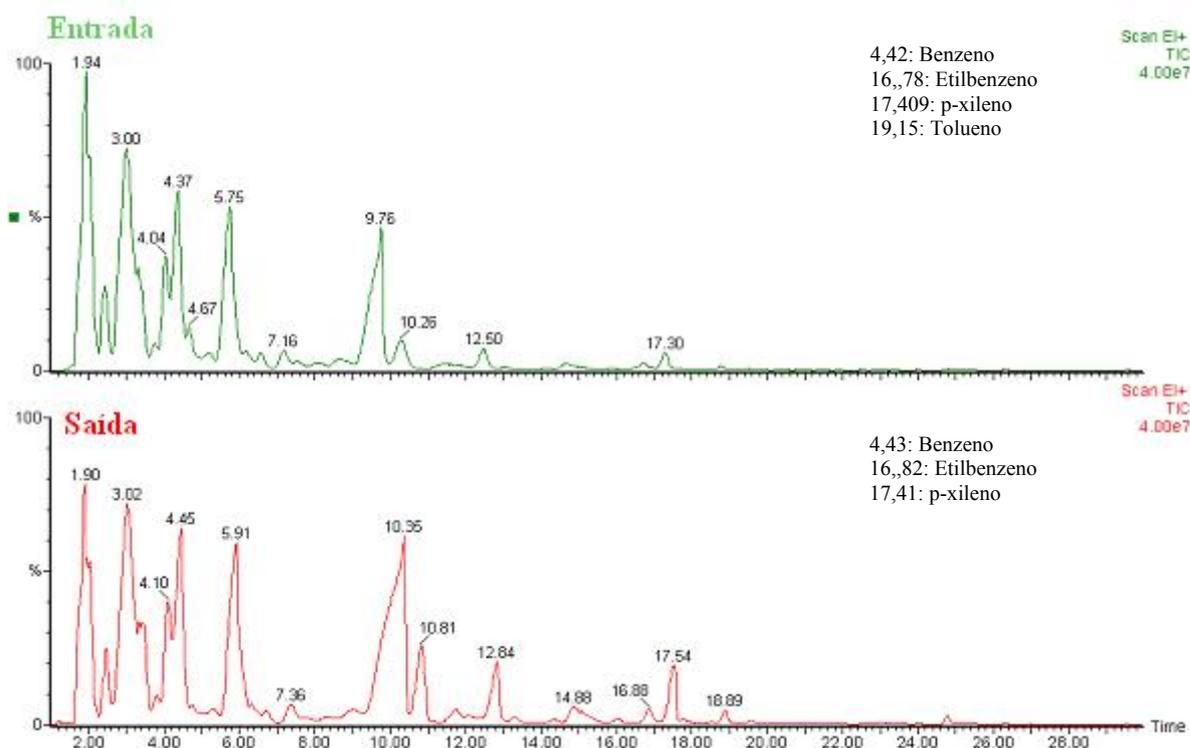


Figura 40: Cromatogramas referentes ao odor bruto para o teste de absorção da turfa.

Dentre os compostos identificados na amostra odorante bruta encontram-se o benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xileno. Na amostra coletada na saída foram identificadas benzeno, etilbenzeno e p-xileno.

Os cromatogramas expressam a baixa solubilidade dos compostos o que pode estar associado à baixa hidrossolubilidade dos hidrocarbonetos.

5.3. BIOFILTRAÇÃO

Finalizados os testes para a verificação da capacidade adsorção e absorção do material suporte, foi dada a partida do biofiltro. Para isto, a coluna do biofiltro foi preenchida com turfa *in natura* no dia 05 de julho de 2006 previamente umedecida a 60% em relação a sua massa seca. A biofiltração apresenta duas etapas de funcionamento: a primeira correspondente à fase sem inoculação do material suporte e a segunda que concerne à fase na qual o biofiltro recebeu uma inoculação de biomassa de uma unidade aeróbia de tratamento de efluentes domésticos. O Biofiltro passou a operar com adição semanal de inóculo a partir do dia 4 de setembro até o final do experimento em 22 de novembro.

5.3.1 Primeira etapa: Biotratamento sem inoculação

5.3.1.1 Concentração do odor segundo a norma ASTM-E679-91

O biofiltro operou em contínuo durante nesta por 8 semanas. Logo na primeira semana de tratamento a eficiência do biofiltro foi de 86% para uma concentração de entrada de 6966 UO/m³ e de saída de 974 UO/m³. De maneira geral a concentração do odor bruto (entrada) ficou compreendida entre 5620 UO/m³ (8^a semana) e 14227 UO/m³ (3^a semana), as exceções foram as amostras da 2^a e 6^a semana. Essas apresentaram picos de concentração de 26775 UO/m³ e 32903 UO/m³. As amostras tratadas (saída) apresentaram concentrações na faixa de 974 UO/m³ e 2529 UO/m³ (1^a e 4^a semana), exceto as amostras correspondentes aos dias nos quais foram determinados os picos de concentração do odor bruto. Nestes dias foram obtidas para as amostras tratadas as seguintes concentrações: 11931 UO/m³ (2^a semana) e 21691

UO/m³ (6ª semana). A figura 41 apresenta o comportamento do biofiltro durante a etapa anterior à adição do inóculo.

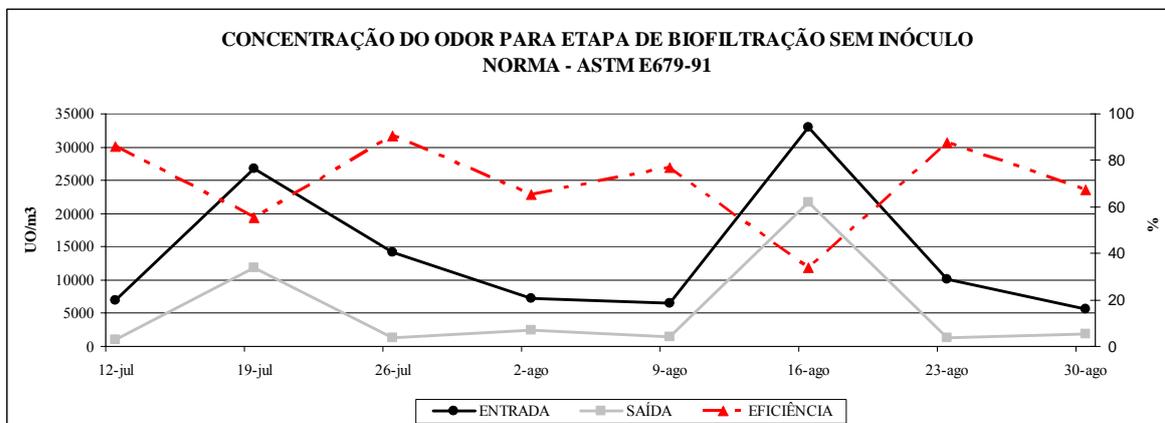


Figura 41: Concentração do odor na entrada e saída do biofiltro para a etapa de biofiltração sem inoculação do material suporte segundo a norma ASTM E679-91.

Nesta fase foi determinada uma concentração odorante média de 13790 UO/m³ para o odor bruto e para o gás tratado de 5383 UO/m³, estes valores fornecem uma eficiência média de 61%. No entanto, considerando a média das eficiências obtidas para cada semana de funcionamento do biofiltro a eficiência global atingida foi de 70%. Este percentual de redução da concentração do odor está de acordo com as eficiências de remoção típicas para biofiltros relatada por DESHUSSES (1994) *apud* DEVINNY *et al* (1999) que é entre 60 e 100%. No entanto, a performance alcançada pelo biofiltro pode ser considerada relativamente baixa e alvo de melhorias. Alguns fatores devem ser correlacionados a esta performance do biofiltro, como o período de adaptação dos microrganismos em relação ao efluente. Ou ainda, a possibilidade de que na turfa *in natura* utilizada como meio suporte não existissem microrganismos específicos para degradar os COV da gasolina, a baixa quantidade de microrganismos específicos para consumir a fonte de odor, a quantidade insuficiente de nutrientes disponíveis para o desenvolvimento de uma comunidade microbiana.

Outro fator que pode ter exercido influência no desempenho do biofiltro nesta etapa foi a temperatura, que apresentou uma média durante o período de monitoramento de 19,52 °C. Este valor está abaixo da faixa ideal de atuação sugerida por FANLO *et al*, (1998), os quais relatam que a faixa ótima é aquela que permite o desenvolvimento de microrganismos do tipo mesofílicos (25 a 40°C).

Outra hipótese relevante, é o fato da liberação do odor natural da turfa culminando num efeito sinérgico na amostra odorante após a passagem pelo material suporte. Este fator é sugerido por DEVINNY *et al* (1999), que relatam que quando o material suporte é composto por material orgânico este pode apresentar um odor intrínseco. Esta hipótese poderá ser confirmada, ou não, avaliando os resultados referentes à qualidade do odor (na seqüência). Este parâmetro serve justamente para descrever a origem do odor percebido

5.3.1.2 Concentração do odor segundo a norma CEN 13725

De acordo com o método de cálculo proposto por esta norma, na primeira semana de funcionamento a redução foi de 86%. Na segunda semana, foi determinado um pico de concentração do odor bruto de 30122 UO/m³, sobrecarregando o biofiltro o qual forneceu uma concentração da amostra tratada de 12406 UO/m³, por conseqüência uma eficiência de 59%. Nas três semanas posteriores o biofiltro apresentou respectivamente 84%, 58% e 74% de eficiência. Na sexta semana de tratamento ocorreu novamente um pico na concentração de entrada do biofiltro de 44645 UO/m³, acarretando numa redução de apenas 50% do odor. Nas duas últimas semanas anteriores à adição do inóculo as eficiências foram de 81% e 64%, respectivamente, conforme mostra a figura 42.

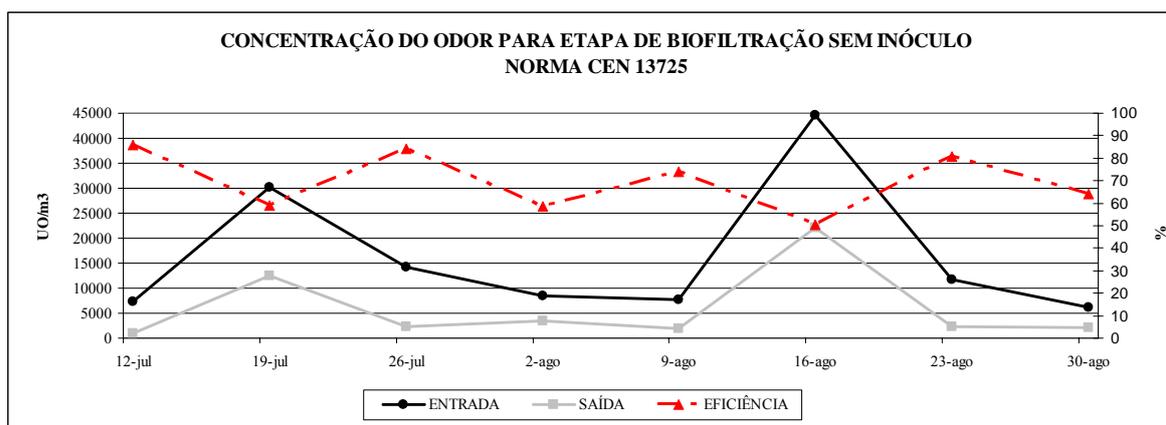


Figura 42 : Concentração do odor para a etapa de biofiltração sem inoculação segundo a norma CEN 13725.

A concentração odorante média para o odor bruto foi de 16284 UO/m³ e para o efluente tratado foi de 5984 UO/m³, assim a eficiência média foi de 63%. Considerando porém, a média das eficiências obtidas para cada amostragem semanal a eficiência global atingida nesta fase foi de 70%.

As duas normas não apresentaram diferenças de concentrações significativas para as amostras brutas e tratadas.

5.3.1.3 Intensidade do odor

A intensidade determinada para as amostras pré-tratamento situaram-se entre “forte” e “muito forte”, exceto a amostra pertencente à terceira semana após a partida do biofiltro, a qual apresentou uma intensidade do odor entre “médio” e “forte”. Já as amostras biodesodorizadas, de maneira geral apresentaram suas intensidades entre “fraco” e “médio” (1^a, 2^a, 3^a, 4^a, 5^a e 7^a semana de tratamento). As exceções foram as amostras da sexta e oitava semana que apresentaram uma intensidade entre “médio” e “forte”, conforme mostra a figura 43.

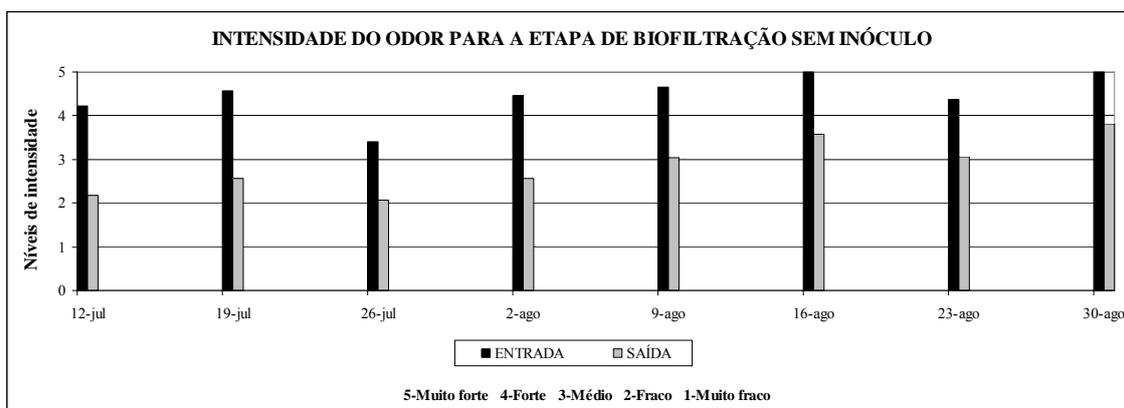


Figura 43: Intensidade do odor para a etapa de biofiltração sem inóculo.

A intensidade odorante média para a entrada do biofiltro foi 4,50 (entre “forte” e “muito forte”) e para a saída 2,90 (entre “fraco” e “médio”).

É possível que o odor característico da turfa tenha exercido influência sobre a concentração e intensidade. A concentração e a intensidade do odor não diferem qual é a origem do odor percebido, por isso ao se avaliar um incômodo olfativo é importante a determinação da qualidade do odor. A descrição da qualidade do odor, item na seqüência, pode elucidar esta hipótese.

5.3.1.4 Qualidade do odor

A qualidade do odor conforme apresentado na figura 44 mostra que com exceção da quinta semana de tratamento, as amostras odorantes pré-tratamento foram descritas por 100% dos jurados como sendo odor de gasolina ou químico similar (combustível, óleo, solvente, tinta, álcool, éter, etc.). O percentual dos jurados que perceberam odor de gasolina ou similar para as amostras tratadas foi seguinte: na primeira e segunda semana foi respectivamente de 49 e 51%; na terceira, quarta e quinta semana foram respectivamente 0%, 3,0% e 0%. Na sexta semana percentual das respostas aumentou para 67% (este valor pode estar associado ao pico de concentração determinado neste dia), na sétima semana caiu novamente atingindo um percentual de 8,0% e na última semana aumentou para 80% das respostas.



Figura 44: Qualidade do odor para a etapa de biofiltração sem inóculo.

Os resultados mostraram que o biofiltro apresentou uma boa redução do percentual de descrição do odor pós-tratamento para gasolina ou odores químicos similares. Assumindo uma média do percentual de respostas dos jurados para descrição do odor como “odor de gasolina” “químico similar”, nota-se que ao longo desta condição de operação (sem inóculo) 99,0% descreveram a amostra odorante desta forma. Em contrapartida para as amostras tratadas este percentual foi de 32%.

Comparando os resultados de intensidade e qualidade do odor nota-se que na terceira, quarta, quinta semana a intensidade média foi de 2,56 (entre “médio” e

“forte”) e o percentual de jurados que descreveram o odor como sendo de gasolina ou químico similar foi respectivamente de 0%, 3% e 0%. Isto pode servir de base da hipótese de que o odor característico da turfa tenha acrescido o nível de intensidade e até mesmo a concentração do odor das amostras tratadas.

5.3.1.5 Hedonicidade

A hedonicidade das amostras do efluente odorante bruto apresentaram valores entre compreendidos entre -3,00 e -5,00. Após tratadas, de maneira geral as amostras apresentaram valores situados na faixa de -2,00 e 0. As exceções correspondem às amostras da segunda terceira e quarta semana de funcionamento do biofiltro, para as quais foram determinados respectivamente os seguintes valores hedônicos: -2,88, 0,89 e 0,10. Estes dois últimos valores representam os patamares mais agradáveis alcançados nesta etapa do experimento. Porém, nas semanas seguintes até o final desta fase do experimento valores negativos voltaram a recorrer. Nas duas últimas semanas anteriores à adição do inóculo obteve-se para as amostras tratadas -0,76 e -1,55. A figura 45 apresenta a evolução da hedonicidade ao longo da etapa de biofiltração sem inoculação do material suporte.

Em oito semanas de funcionando em contínuo o biofiltro, operando com a turfa *in natura* como material suporte, não foi capaz de elevar os níveis hedônicos a um patamar agradável. A hedonicidade média encontrada para as amostras pré-tratamento foi de -3,90, para as amostras biologicamente tratadas foi de -1,00. No entanto, houve uma boa redução do grau de desagradabilidade contido nas amostras odoríferas da fonte de odor.

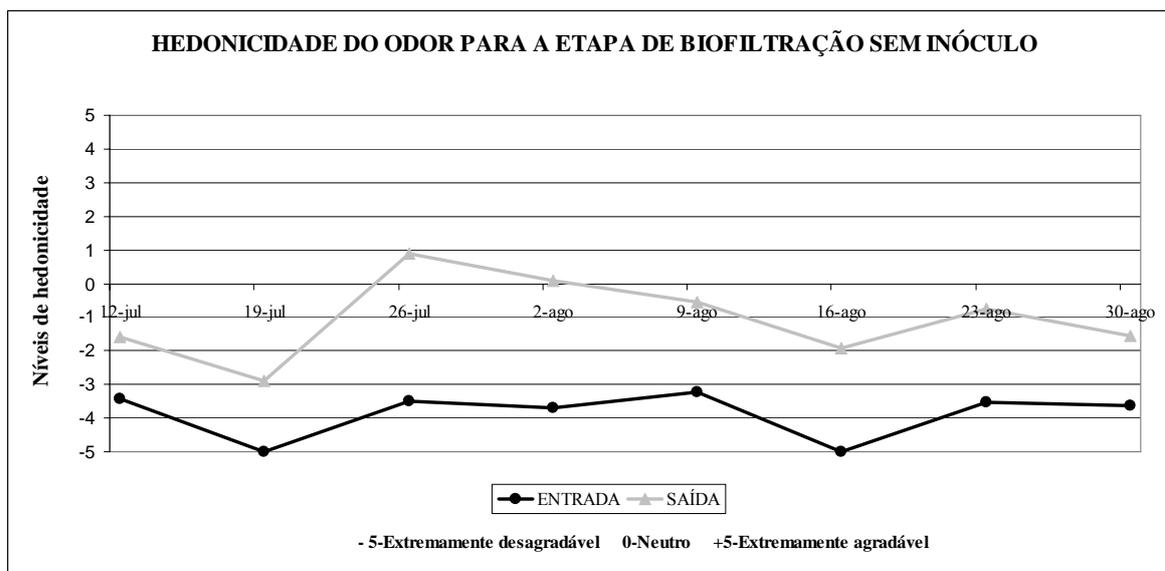


Figura 45: Hedonicidade do odor para a etapa de biofiltração sem inóculo.

Esporadicamente o pólo positivo da escala hedônica foi atingido (2^a e 3^a semana), no entanto este sucesso ao longo das semanas seguintes não foi alcançado. Isto pode ser explicado pelo conjunto de fatores que possam ter ocorrido durante esta etapa do experimento, como: o fato da turfa *in natura* não apresentar microrganismos capazes de degradar os compostos odorantes do vapor de gasolina, o período de aclimação da comunidade microbiana presente inicialmente na turfa, a quantidade insuficiente de microrganismos presentes no material suporte para degradar a quantidade de substrato ou a ausência de microrganismos específicos para consumir os COV da gasolina

5.3.1.6 Incômodo do odor

O incômodo do odor fornecido pelos jurados para o odor bruto ficou predominantemente entre “incomoda muito” e “incomoda extremamente”, exceto na quarta, quinta e oitava semana, as quais o nível determinado foi entre “incomoda” e “incomoda muito”. Após a biofiltração, as amostras apresentaram um nível de incômodo na sua maioria entre “incomoda pouco” e “incomoda” (1^a, 2^a, 6^a, 7^a e 8^a semanas). A amostra do dia 26 de julho (3^a semana) apresentou um índice de incômodo nulo. Na quarta e quinta semana o nível foi entre “incomoda” e “incomoda pouco”, conforme figura 46.

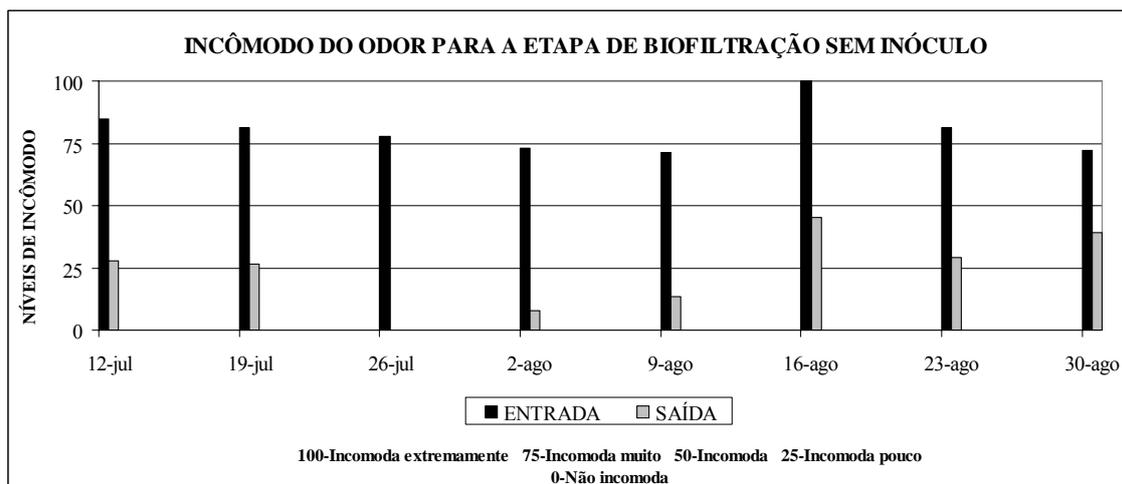


Figura 46: Incômodo do odor para a etapa de biofiltração sem inóculo.

O incômodo odorante médio observado para a vazão odorante de alimentação do biofiltro foi de 80,20 (entre “incomoda muito” e “incomoda extremamente”). Já o nível do incômodo do odor para o gás de exaustão do biofiltro foi 23,7, o qual na escala está próximo do nível “incomoda pouco” que é 25.

A avaliação do biofiltro pela verificação da redução do nível de incômodo revela que o reator apresentou uma boa eficiência.

5.3.2 Segunda etapa: Biotratamento com inoculação do material suporte

Após oito semanas de funcionamento, para aumentar a remoção do odor, o biofiltro foi inoculado através da adição no material suporte de microrganismos oriundos do lodo de uma unidade de tratamento de efluentes domésticos. Este procedimento é sugerido por DEVINNY *et al.*, (1999); BELLI *et al.*, (2001) para situações nas quais o material suporte é de origem sintética ou quando se supõe que o meio suporte de origem natural não apresenta espécies capazes de degradar o contaminante de interesse. Nestes casos lodo de estação de tratamento de efluentes é recomendado e amplamente utilizado, por causa da variedade de organismos presentes.

A inoculação do material suporte ocorreu pela substituição da manutenção

da unidade semanal da turfa com água pelo lodo de uma unidade aeróbia de tratamento de efluentes domésticos. Este procedimento foi iniciado no dia 4 de setembro.

5.3.2.1 Concentração do odor segundo a norma ASTM-E679-91

Na primeira semana após a inoculação do biofiltro, a eficiência foi 61%, para concentrações de entrada e saída de 3852 UO/m³ e 1515 UO/m³. As concentrações determinadas para o odor bruto situaram-se na faixa de 3308 UO/m³ (3ª semana) e 17056 UO/m³ (4ª semana). Com relação ao efluente tratado as concentrações estiveram contidas na faixa de 1004 UO/m³ (4ª semana) e 1606 UO/m³ (9ª semana). A redução máxima do odor ocorreu na quarta semana após a introdução de inóculo à turfa, onde foi atingida uma eficiência de 94% para concentrações de entrada e saída de 17056 UO/m³ e 1004 UO/m³. A partir desta semana o percentual de remoção da concentração odorante se manteve entre 74 e 88%, exceto na semana referente ao dia 8 de novembro onde a eficiência foi de 67%. A figura 47 apresenta a evolução da concentração durante a etapa pós-inoculação.

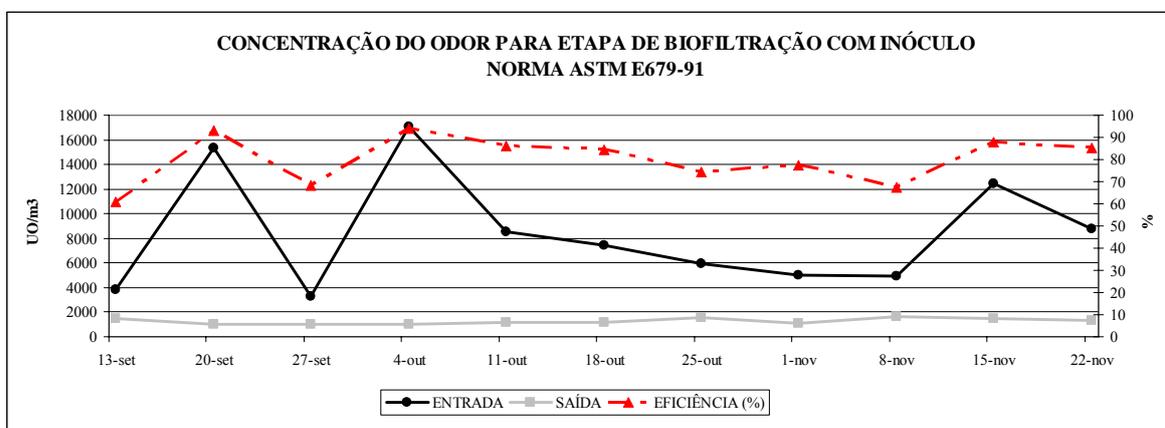


Figura 47: Concentração do odor na entrada e saída do biofiltro para a etapa de biofiltração com inoculação do material suporte segundo a norma ASTM E679-31.

A concentração média do odor bruto após a inoculação foi de 8416 UO/m³ e para as amostras tratadas foi de 1279 UO/m³, que acabam por resultar num percentual de remoção de 85%. Considerando a média das eficiências obtidas para cada amostragem semanal, a eficiência média global foi de 79%. Avaliando a figura 47 há indícios de que a partir da inoculação o biofiltro foi adquirindo uma estabilidade, isto

pode ser visível pelo fato de que as concentrações do odor tratado apresentaram pouca variação, mesmo quando as concentrações do odor bruto oscilaram. Esta eficiência pode ser considerada satisfatória, isto porque os hidrocarbonetos são compostos de baixa velocidade de biodegradação (BOHN, 1993). Os hidrocarbonetos são compostos mais difíceis de se degradar quando comparados a compostos como o H₂S, e ainda devido muitos dos COV presentes na gasolina serem de baixa hidrossolubilidade.

Pela resposta apresentada, há indícios de que a aclimatação dos microrganismos contidos no inóculo foi rápida. Logo na segunda semana (20 de setembro) a redução da concentração do odor foi de 93%, na semana seguinte caiu para 64%, no entanto, na quarta semana (4 de outubro) a redução atingiu 94%. A partir deste momento, o percentual de remoção do odor manteve-se invariável até o término do experimento, onde na última semana o biofiltro alcançou 85% de redução do odor.

Houve uma melhora significativa da remoção da concentração do odor após o acréscimo de biomassa ao material suporte. Na etapa pré-inoculação a eficiência média foi de 61% e com a inoculação a eficiência média aumentou para 85%. Esta comparação pode confirmar as hipóteses anteriormente levantadas de que a turfa *in natura* não apresentava microrganismos específicos para decompor os compostos odorantes emanados pelo vapor de gasolina ou caso existissem não ocorriam em quantidade suficiente para degradar a carga de odor aplicada.

A melhora da eficiência do biofiltro pós-inoculação pode estar vinculada ao aumento da temperatura. A temperatura média no período de tratamento pré-inoculação foi de 19,52 °C e após a introdução foi de 24,03 °C. O incremento da eficiência de um biofiltro em função do aumento da temperatura foi determinado por STANDEFER (1996), o qual utilizando biofiltro para redução do *alfa* e *beta-pinene* atingiu uma redução do composto a 35 °C de 95% e a 29 °C a redução foi de 85% C. A temperatura média ao longo da etapa pós-inóculo está próxima da temperatura sugerida por FANLO *et al.*, (1998) que é entre 25°C e 40°C (mesofílica). A figura 48 compara as etapas sem inoculação e com inoculação do material suporte.

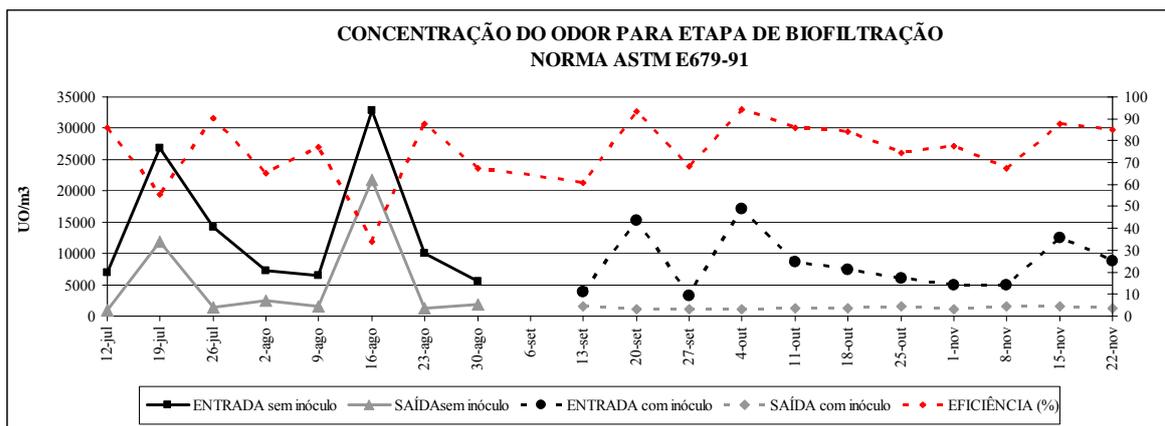


Figura 48: Concentração do odor, segundo norma ASTM E679-91, em 140 dias de funcionamento do biofiltro.

Em se tratando de legislação para emissão odorífera, o biofiltro estaria ao final do experimento em conformidade com a única lei existente no Brasil. Este instrumento legal é a resolução nº 041/02 da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) do Paraná, a qual estipula um valor máximo de emissão de 5.000.000 UO/m³.h ou redução de 85% do odor bruto.

É possível que o odor característico da liberado pela turfa tenha acrescido a concentração do odor das amostras tratadas, por isso é importante verificar através da qualidade do odor, em item a seguir, a natureza do odor percebido nas amostras tratadas.

5.3.2.2 Concentração do odor segundo a norma CEN 13725

As concentrações do odor para as amostras pré-tratamento variaram entre 3106 UO/m³ (3ª semana) e 25030 UO/m³ (4ª semana). Após a biofiltração as concentrações do odor obtidas situaram-se entre 728 (10ª semana) UO/m³ e 1736 UO/m³ (7ª semana). Na primeira semana de tratamento conforme o procedimento de cálculo estipulado pela norma CEN 13725, o percentual de redução do odor foi de 73%. Na segunda semana ocorreu uma concentração de entrada de 16756 UO/m³, reduzida em 90% para um valor de 1733 UO/m³. O menor percentual de remoção ocorreu na terceira semana (52%). Na quarta semana o biofiltro obteve a maior redução do odor, 95%. As duas últimas semanas de funcionamento do biofiltro forneceram uma redução

de 94% e 87%, para concentrações de entrada de 12463 UO/m³ e 10306 UO/m³. O comportamento do biofiltro relativo à concentração odorante é apresentado na figura 49:

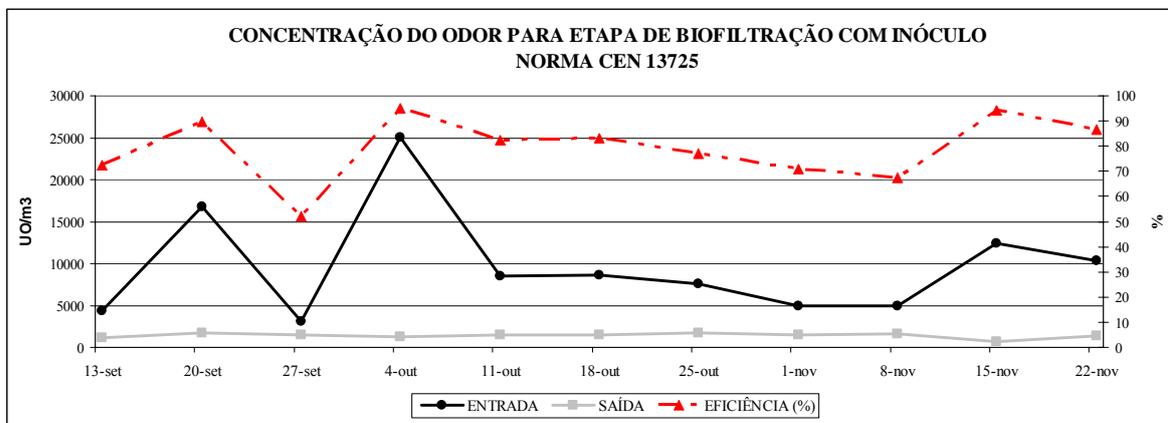


Figura 49: Concentração do odor para a etapa de biofiltração após inoculação do material suporte segundo a norma CEN 13725.

A concentração média obtida para o odor coletado na fonte foi de 9694 UO/m³ e para o odor tratado de 1410 UO/m³, conferindo uma redução média de 85%. Considerando a média das eficiências obtidas semanalmente, a redução global foi de 79%. A melhora proporcionada pela adição de biomassa externa à turfa foi significativa em relação à etapa pré-inoculação, visto que a eficiência média aumentou de 63% para 85% com inóculo. A figura 50 apresenta o comportamento do biofiltro ao longo dos 140 dias de funcionamento.

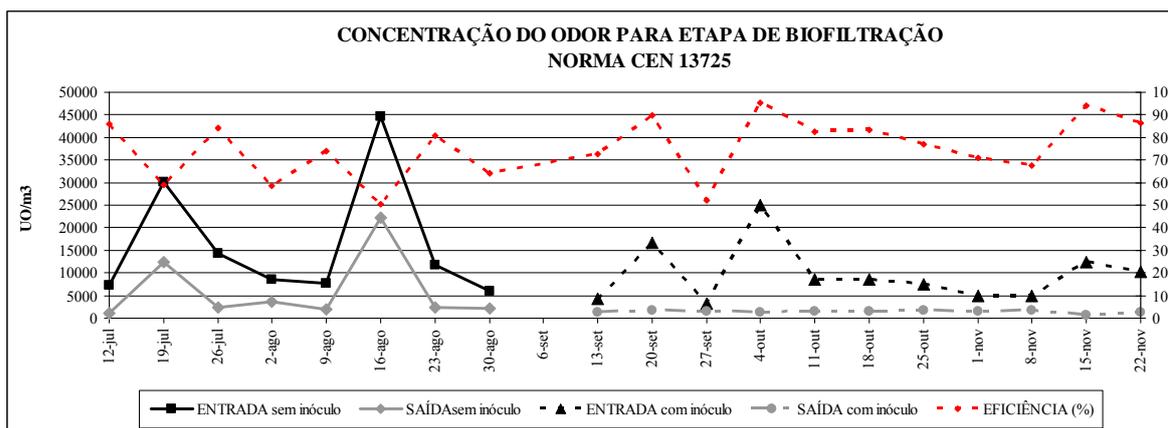


Figura 50: Concentração do odor, segundo norma CEN 13725, em 140 dias de funcionamento do biofiltro.

O comportamento do biofiltro nas duas semanas finais ratifica o equilíbrio do reator, fornecendo 94% e 87% de redução da concentração inicial. Desta forma, se

enquadraria também através da norma CEN 13725 na resolução nº 041/02 da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) do Paraná

5.3.2.3 Intensidade do odor

A intensidade odorante das amostras pré-tratamento ao longo das onze semanas de funcionamento do biofiltro após inoculação esteve entre “forte” e “muito forte”. Após a biodesodorização, nas duas primeiras semanas, a intensidade determinada foi entre “médio” e “forte”. Entre a terceira semana (27 de setembro) e a nona (8 de novembro) o biofiltro apresentou uma resposta melhor, fornecendo uma intensidade entre “fraco” e “médio”, exceto na quarta semana (entre “médio” e “forte”). Na décima semana foi atingido o nível menos intenso que foi entre “muito fraco” e “fraco”. Na última semana foi alcançado precisamente o nível “fraco”, conforme mostra figura 51. A figura 49 ilustra a evolução da intensidade do biofiltro ao longo da etapa de biofiltração pós-inoculação:

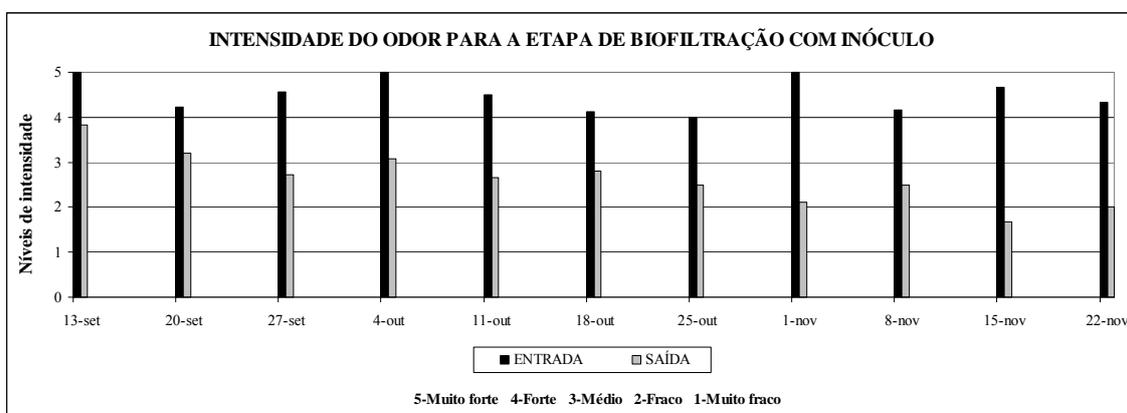


Figura 51: Intensidade do odor após inoculação do material suporte.

As intensidades médias fornecidas pela percepção dos jurados para as amostras relativas à entrada e saída do reator foram respectivamente 4,51 (entre “forte” e “muito forte”) e 2,64 (entre “fraco e médio”). No entanto, nas duas semanas finais o nível determinado foi entre “muito fraco” e “fraco”. A redução da intensidade do odor proporcionada pela biofiltração foi satisfatória considerando a complexidade de biodegradação dos COV da gasolina. CABRAL (2003) utilizando um biofiltro piloto com turfa como material suporte para reduzir odores emanados por um reator

anaeróbico de tratamento de efluentes domésticos, de mais fácil biodegradação que os COV da gasolina, encontrou uma intensidade “forte” para o odor bruto e para as amostras pós-biofiltração entre “fraco” e “médio”, para o mesmo tempo de contato.

Após a adição do inóculo ocorreu uma melhora dos níveis de intensidade em relação à fase sem inóculo, conforme pode ser visto na figura 52. Na etapa pós-inóculo (a partir de 13 de setembro) percebe-se visualmente um decréscimo gradual até o dia 22 de novembro. Isto mostra, que a comunidade microbiana adicionada a turfa agregou eficiência ao biofiltro em relação a redução da intensidade inicial do odor bruto.

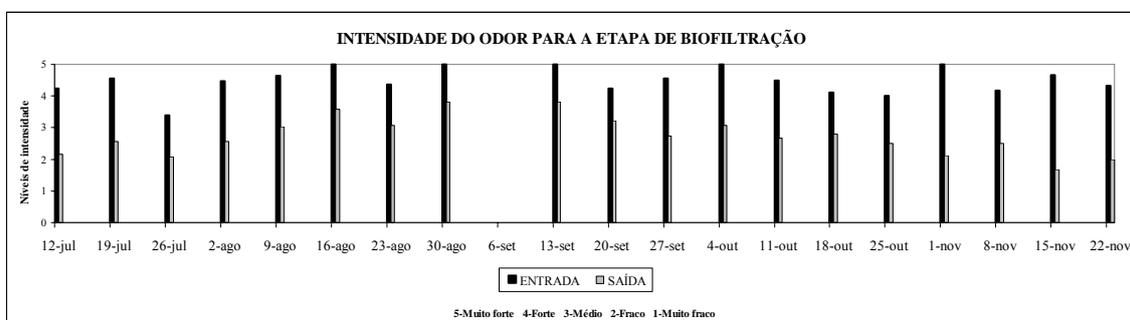


Figura 52: Intensidade do odor para a etapa de biofiltração ao longo de 140 dias de operação.

Ressalta-se que a intensidade representa apenas a força de um odor, não distinguindo a fonte responsável pela sensação odorífera, por isso o nível de intensidade das amostras de saída do reator podem ter sido afetadas pelo odor característico da turfa. O parâmetro a seguir pode elucidar esta hipótese.

5.3.2.4 Qualidade do odor

A qualidade do odor observada para as amostras semanais do odor bruto mostra que com exceção da quinta semana, todas foram descritas por 100% dos jurados como sendo odor de gasolina ou odor químico similar (combustível, óleo, solvente, tinta, álcool, éter, etc.). Após a biofiltração, nas quatro primeiras semanas, o biofiltro apresentou uma redução significativa do percentual de respostas para odor de gasolina ou químico similar: 80%, 51%, 13% e 13% respectivamente. A partir da quinta semana

(11 de outubro) até a última semana (22 de novembro) o percentual de respostas semanal para odor de gasolina ou similar foi nulo, conforme observado na figura 53.

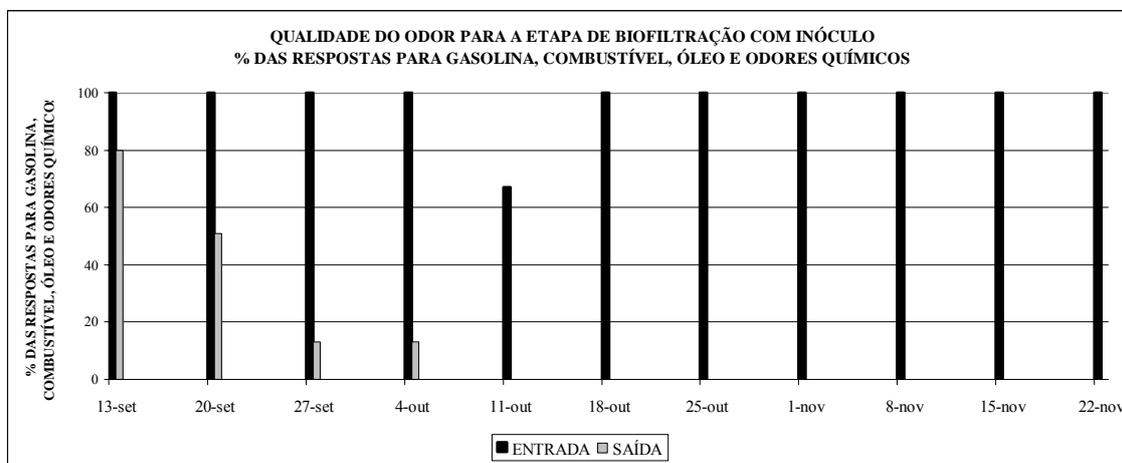


Figura 53: Qualidade do odor para a etapa de biofiltração com inóculo.

O fato das quatro semanas iniciais de funcionamento do piloto com inóculo apresentarem vestígios de odor de gasolina ou odor químico similar, suportam a idéia do período de aclimação requerido pelos microrganismos presentes no inóculo. Superado este período, a partir da quinta semana os resultados apontam uma estabilidade do reator. As descrições do odor obtidas para as amostras de saída do biofiltro a partir da quinta amostragem (11 de outubro) revelam um detalhe importante que comprova o ótimo comportamento do reator. A partir deste momento, 100% dos jurados em todas as semanas posteriores descreveram o odor como sendo de terra, ou seja, similar ao odor característico da turfa. Este fato reforça a hipótese de que o odor intrínseco ao material suporte tenha sido liberado e assim contribuído para o acréscimo dos níveis de intensidade e também para o aumento da concentração do odor.

Comparando com a etapa pré-inoculação, a redução do percentual de respostas para odor característico de gasolina ou similar proporcionada pela adição de biomassa externa à turfa foi significativa (figura 54).

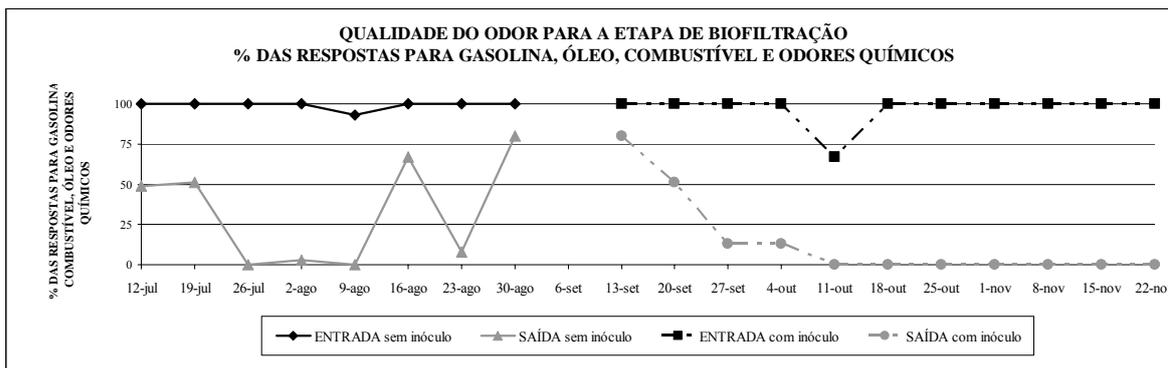


Figura 54: Comportamento da qualidade do odor ao longo de 140 dias de funcionamento.

5.3.2.5 Hedonicidade

As amostras de entrada apresentaram valores no intervalo entre -2,67 (5ª semana) e -4,83 (8ª e 11ª semana). Após a biofiltração os níveis hedônicos entre 0 e 1,16, exceto a amostra relativa à quarta semana que apresentou um valor -0,88. A figura 55 apresenta o desempenho do biofiltro segundo a hedonicidade do odor.

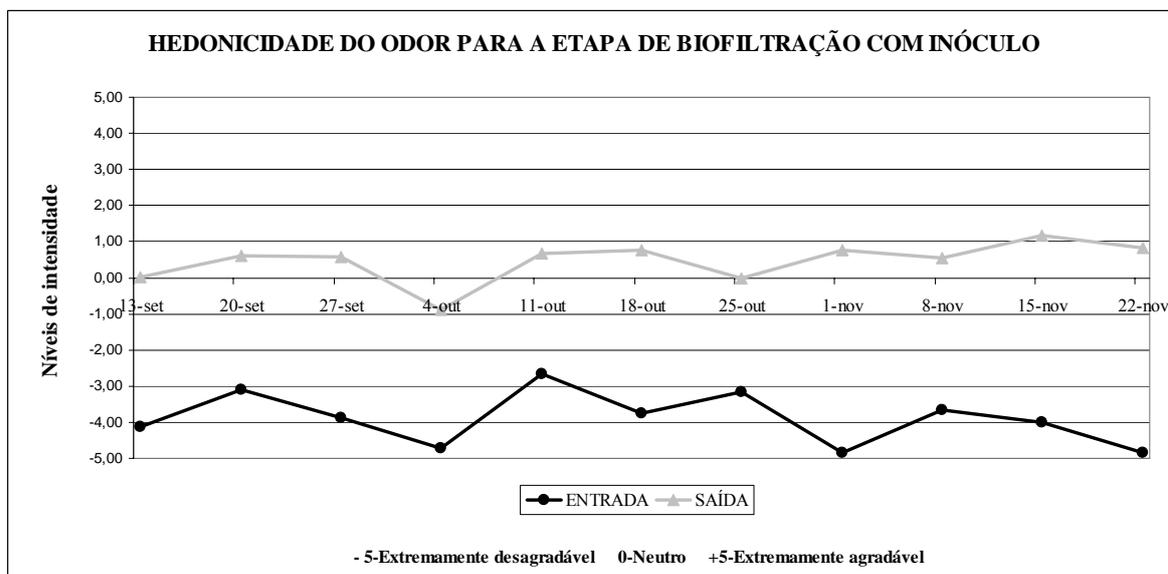


Figura 55: Hedonicidade do odor para a etapa de biofiltração com inóculo.

A performance do odor referente a hedonicidade ratifica o ótimo desempenho do biofiltro após a inoculação do material suporte. Os valores médios apresentados para o odor bruto e para as amostras tratadas ao longo de onze semanas de funcionamento com inóculo foram respectivamente os seguintes: -3,90 e 0,50. Ou seja, nesta etapa o biofiltro foi capaz de reverter o patamar desagradável atingido pelo ar odorante bruto para um patamar agradável após a ação biológica. Na etapa pré-

inoculação o biofiltro atingiu um valor médio para as amostras tratadas após oito semanas de tratamento de -1,03, confirmando que a atividade microbiológica foi substancialmente melhorada pela adição de biomassa externa à turfa. A figura 56 mostra as duas etapas da biofiltração e ilustra a melhora da eficiência após a inoculação da turfa.

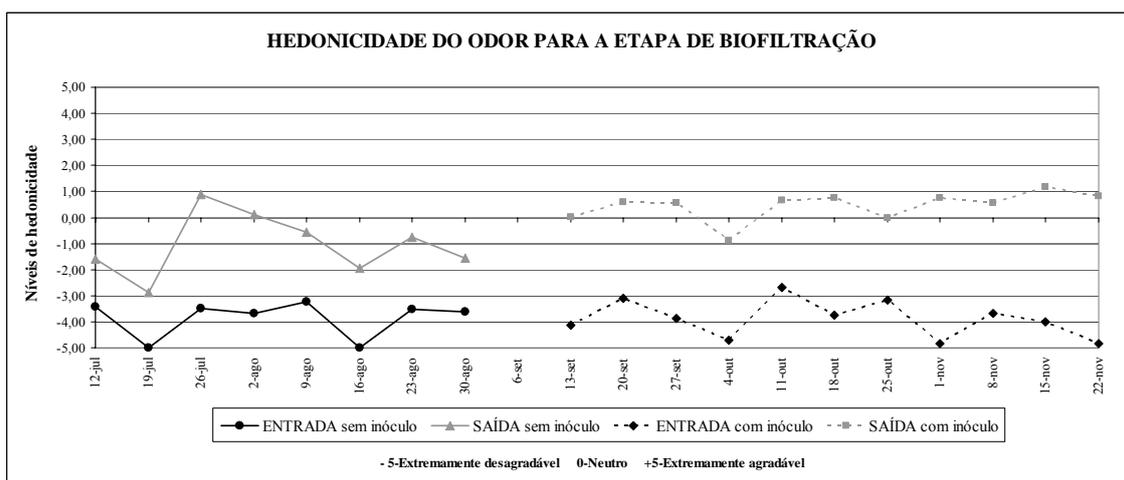


Figura 56: Comportamento da qualidade do odor ao longo de 140 dias de funcionamento.

5.3.2.6 Incômodo do odor

Nas quatro primeiras semanas de tratamento o incômodo odorante provocado pelas amostras pré-tratamento esteve situado entre “incomoda muito” e “incomoda extremamente”. A partir da quinta semana o nível de incômodo apresentou uma redução ficando entre “incomoda” e “incomoda muito”, sendo que de maneira geral estiveram mais próximos do patamar “incomoda muito”. Na décima semana o índice ocupou novamente a faixa entre “incomoda muito” e “extremamente”, e na última semana esteve novamente entre “incomoda” e “incomoda muito”. As amostras tratadas nas quatro primeiras semanas apresentaram os patamares mais altos, entre a quinta e nona semana o biofiltro reduziu o incômodo odorante ao nível entre “não incomoda” e “incomoda pouco”. Nas duas últimas semanas de tratamento, 15 e 22 de novembro, a unidade piloto de biofiltração foi capaz de converter o incômodo ao patamar nulo (não incomoda), conforme pode se visualizado na figura 57:

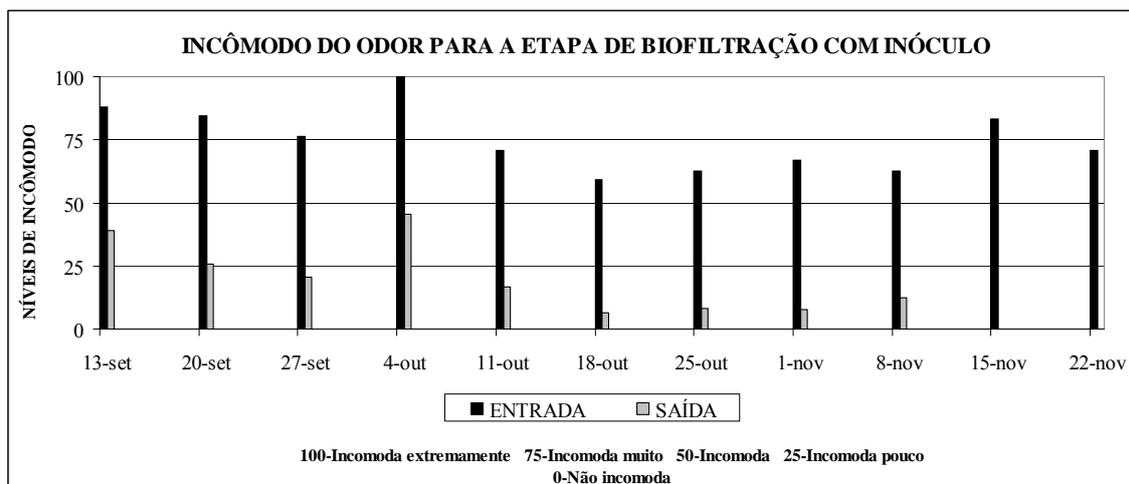


Figura 57: Incômodo do odor para etapa de biofiltração com inóculo.

A eficiência do biofiltro foi demonstrada sob o ponto de vista da redução do incômodo do odor, um parâmetro muito importante quando se trata de estudos de impacto de odor em comunidades próximas a uma fonte odorífera. O comportamento do biofiltro mostrado por este parâmetro sugere que as quatro semanas iniciais após a inoculação serviram para aclimatação do inóculo. A partir deste momento, mais estável, o biofiltro passou a trabalhar melhor fornecendo níveis mais baixos e pouco variáveis de incômodo, sendo que nas duas últimas semanas a redução foi máxima.

Após a inoculação da turfa (após 13 de setembro) o biofiltro apresentou uma redução maior do incômodo, conforme pô ser visualizado na figura 58. Embora a etapa pré-inoculação tenha fornecido uma boa redução deste parâmetro, após a inoculação o biofiltro adquiriu uma melhor estabilidade.

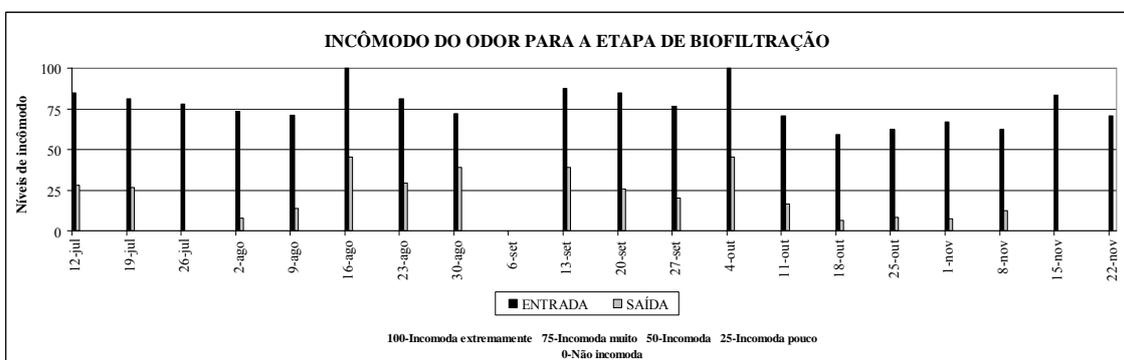


Figura 58: Incômodo do odor ao longo de 140 dias de funcionamento.

Deve-se considerar que ao final do experimento, 140 dias após a partida do biofiltro, o sistema tenha atingido a estabilidade fornecendo um bom percentual de redução dos parâmetros analisados.

5.3.2.7 Avaliação química qualitativa

Após a inoculação, foram realizadas duas análises químicas qualitativas: a primeira seis semanas após a inoculação (18 de outubro) e a segunda onze semanas após a adição do inóculo (22 de novembro).

Avaliando a quantidade de compostos identificados nas amostras do dia 18 de outubro percebe-se uma redução bastante significativa. Para a amostra contendo o efluente odorante bruto foram detectados 67 compostos e para o efluente tratado 19. No entanto, conforme discutido anteriormente, quando se considera apenas a redução do número de compostos deve se tomar um certo cuidado, pois a sensação odorante não depende da quantidade de compostos, mas sim do tipo do composto e se as suas respectivas concentrações encontram-se acima do limite de percepção olfativo.

Uma mistura de vários compostos pode não ser odorante dependendo da concentração de cada composto, em contrapartida um único composto pode produzir uma sensação de odor. Além do mais, num reator biológico, como é o caso de um biofiltro, os microrganismos quando em contato com o efluente odorante bruto podem reduzir significativamente a quantidade dos compostos presentes, mas isto não garante que eles tenham degradado os compostos com maior potencial odorante. Uma outra hipótese: é possível também que a microfauna produza pelo mecanismo de degradação do substrato sub-produtos mais odorantes que os compostos originais.

A partir destas prerrogativas é essencial confrontar a análise analítica com a análise sensorial, isto possibilita verificar se a redução do número de compostos foi acompanhada da redução do impacto do odor. Este procedimento vem ao encontro do que relata LE CLOIREC *et al.*, (1991), o qual menciona que uma medida analítica deve ser acompanhada de uma medida sensorial do odor.

Pode-se perceber claramente pelos cromatogramas que houve uma redução muito significativa das áreas cromatográficas de cada composto. Como discutido anteriormente, esta redução é diretamente proporcional à concentração de cada

composto detectado. A avaliação qualitativa dos COV da gasolina confirma a boa eficiência demonstrada anteriormente pelas análises olfatométricas. Ou seja, a redução do número de compostos resultou também numa redução do impacto odorante sobre os jurados. As figuras 59 e 60 apresentam os cromatogramas referentes à amostra do efluente odorante bruto e do gás tratado.

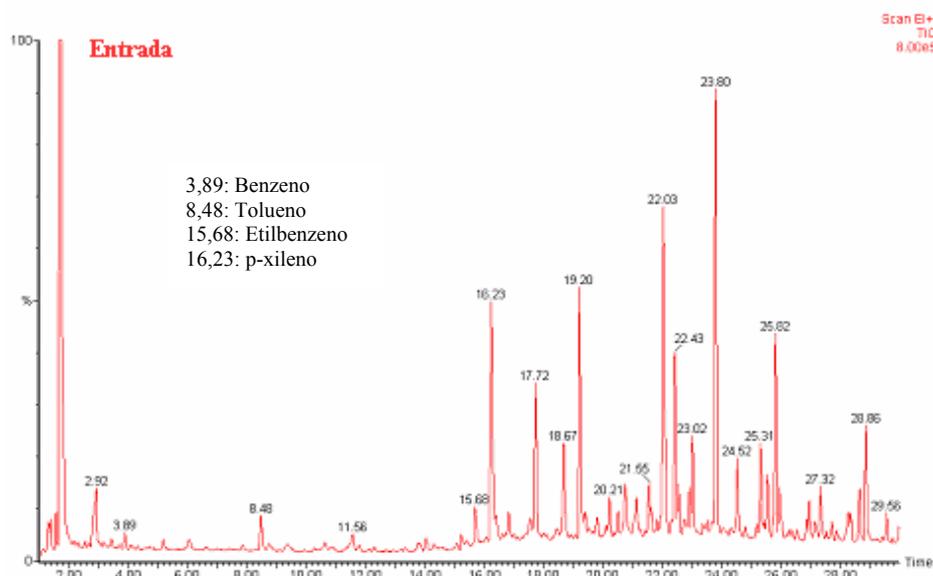


Figura 59: Cromatograma referentes ao gás odorante bruto do dia 18 de outubro.

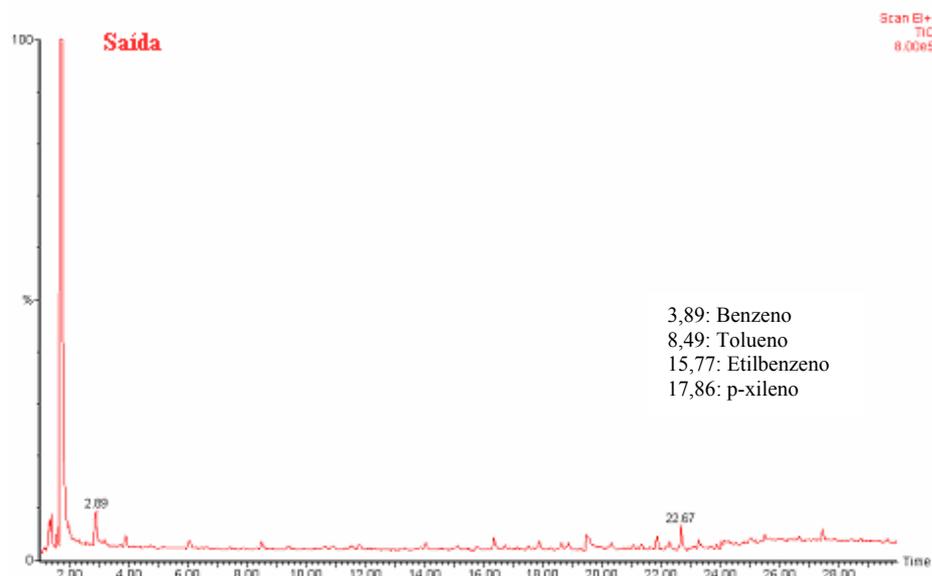


Figura 60: Cromatograma referente ao gás odorante tratado do dia 18 de outubro.

Tanto na amostra coletada na entrada do biofiltro como na saída foram detectados benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xileno. No entanto, a análise dos cromatogramas mostra que a área cromatográfica destes compostos foi bastante reduzida. A listagem completa dos compostos pode ser vista nos anexos 4 e 7.

Na amostragem realizada no dia 22 de novembro foram coletadas amostras odorantes em cinco pontos ao longo da coluna do biofiltro. A primeira amostra corresponde ao odor bruto na entrada do biofiltro (P1), outras três respectivamente na base do biofiltro (P2) em 15cm de material suporte, meio (P3) em 45cm de material suporte, topo (P4) em 75cm de material suporte e a última na saída do biofiltro (P5). Este procedimento possibilitou verificar analiticamente o perfil de redução dos compostos odorantes em função da altura do biofiltro.

Do ponto de vista da quantidade de compostos foram determinados respectivamente para os pontos P1, P2, P3, P4 e P5 a presença de 65, 55, 42, 13 e 16 compostos. A redução da quantidade dos compostos foi bastante significativa, no entanto, conforme discutido anteriormente, esta redução não representa necessariamente uma redução da sensação odorante. Um fato que merece destaque é o aumento do número de compostos ocorrido no ponto P5 em relação ao P4, podendo indicar a formação de possíveis subprodutos pelos microrganismos na porção do material suporte acima de P4.

Avaliando os cromatogramas dos cinco pontos de coleta, nota-se visualmente que houve uma redução progressiva das áreas cromatográficas dos compostos ao longo da altura do biofiltro (figuras 61). Com isso, entende-se que, à medida que o fluxo odorante bruto atravessava o reator, frações de seus compostos eram retidas no material suporte e assimiladas pela biomassa ativa. Este fenômeno é conhecido como o efeito da retardação do contaminante no biofiltro (LE CLOIREC; 1998; DEVINNY *et al.*, 1999).

O efeito da retardação dos compostos no biofiltro, avaliado analiticamente, corrobora os resultados obtidos pelas análises sensoriais olfativas. Em 22 de novembro o biofiltro se apresentava estável, fornecendo reduções da concentração do odor de 85% (ASTM E679-91) e 87% (CEN 13725), intensidade fraca, nível agradável, níveis de incômodo nulo e nenhuma descrição de odor de gasolina ou similar para o gás tratado.

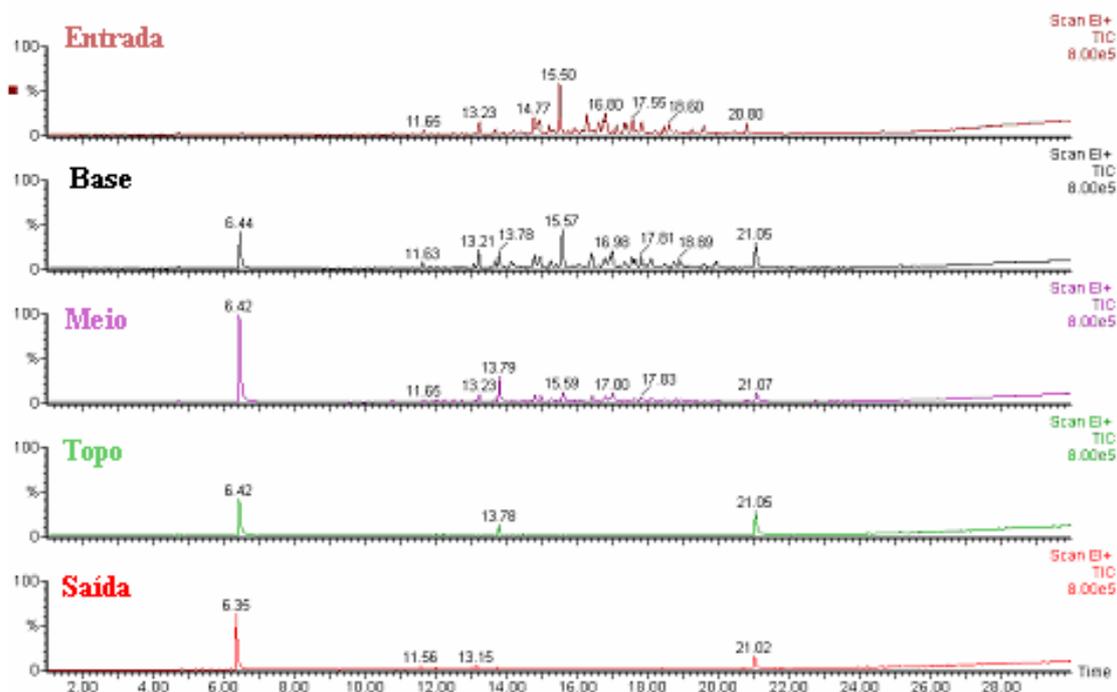


Figura 61: Cromatogramas referentes aos ponto P1, P2, P3, P4 e P5 em 22 de novembro.

Avaliando os cromatogramas da figura 61 nota-se que existe a formação de um composto no tempo de detenção igual 6,4 minutos em todas as amostras coletadas. Trata-se do Acetato de 2-propenila (C_5H_8O) que pode ser um subproduto da biodegradação. O Fenol (C_6H_6O), que aparece no tempo de detenção na coluna cromatográfica em aproximadamente 21,0, apresentou uma biodegradabilidade baixa persistindo em todas as amostras, pois estes são poucos biodegradáveis segundo BOHN (1993).

Avaliando a estrutura química dos compostos identificados (anexos 7 e 8), percebe-se claramente que a maioria dos compostos identificados na amostra tratada tratam-se de compostos oxigenados, os quais podem ser sub-produtos gerados devido à degradação aeróbia.

As figuras 62 e 63 destacam a boa eficiência do biofiltro no final do experimento através da visualização dos cromatogramas da amostra odorante bruta e da amostra coletada na saída do reator.

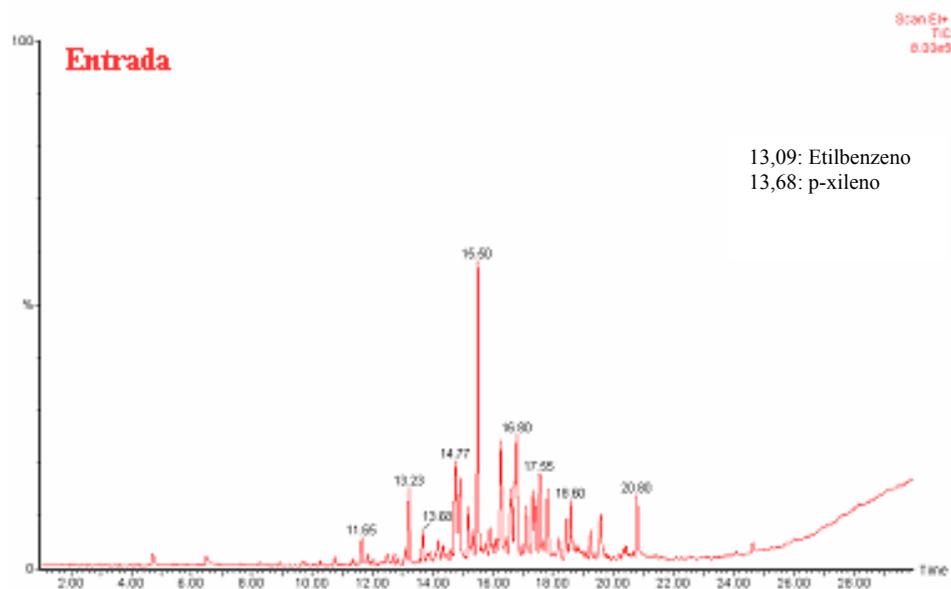


Figura 62: Cromatograma referente ao gás odorante bruto do dia 22 novembro.

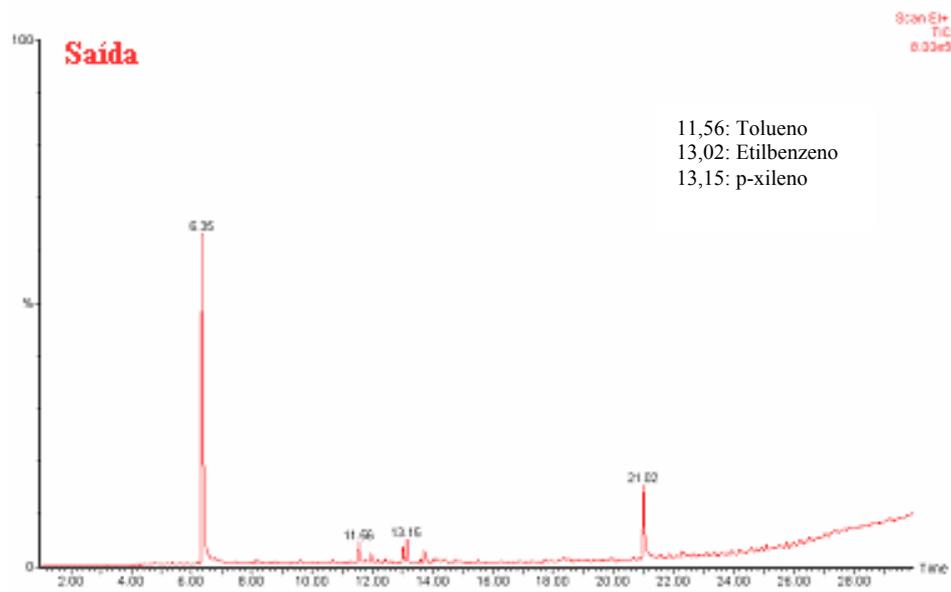


Figura 63: Cromatograma referente ao gás odorante tratado do dia 22 de novembro.

Embora, grande parte dos compostos presentes na gasolina serem de baixa solubilidade em água, ou hidrofóbicos, cada composto apresenta um coeficiente de partição ar-água específico. Isto pode explicar o fato de que, mesmo com hidrofobicidade dos hidrocarbonetos, o biofiltro tenha dado uma boa eficiência. Porque a medida que o contaminante atravessava o material suporte, ia ocorrendo a partição do

poluente da fase gasosa para o filme aquoso, numa taxa em que os microrganismos presentes no biofilme eram capazes de consumir. É possível supor pela resposta fornecida pelos cromatogramas, que a concentração dos compostos presentes no ar odorante bruto não saturava o biofilme presente na superfície do material suporte, o que favorecia a biodegradação e a melhora da eficiência. E que esta concentração não era superior a taxa máxima de transferência ar-água, pois a medida que o contaminante fluía pelo reator ele era sorvido e biodegradado no biofilme, o que fez com que houvesse uma redução dos picos de cada composto no cromatograma da saída do biofiltro. Caso a concentração inicial dos compostos fosse superior a taxa máxima de partição ar/água haveria um excesso de contaminante na saída do reator e visualmente picos dos compostos dos cromatogramas seriam semelhantes.

Os cromatogramas sugerem que, a medida que ocorria a biodegradação do contaminante no filme aquoso, mais contaminante era transferido do ar para o biofilme durante o tempo de contato do reator, agregando eficiência ao processo de desodorização.

Um fator que pode ter contribuído para potencializar a solubilidade dos hidrocarbonetos no biofilme foi o efeito da co-solvença devido à presença de etanol na composição da gasolina. O etanol é um álcool e corresponde em torno de 22,0% do volume da gasolina comercial brasileira. CORSEUIL e ALVARES (1996) relatam que a solubilidade de hidrocarbonetos presentes na gasolina aumenta se esta for misturada com solventes orgânicos oxigenados, como é o caso do etanol que é um co-solvente em potencial. Este efeito pode ter favorecido a biodisponibilidade dos contaminantes no biofilme.

5.3.2.8 Avaliação química quantitativa

As amostras coletadas no dia 22 de novembro para obtenção do perfil de degradação dos compostos ao longo da passagem pelo biofiltro foram submetidas a quantificação da concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Os BTEX foram identificados devido a sua importância sob o ponto de vista ambiental e de suas

propriedades toxicológicas. Foram quantificadas as cinco amostras coletadas ao longo da passagem do contaminante pelo biofiltro: entrada, base, meio, topo e saída do reator.

A concentração determinada para o benzeno na entrada do biofiltro foi de 4,19 ppm e na saída de 0,42, resultando numa redução de 89,98%. A figura 64 apresenta o perfil de degradação do benzeno ao longo do biofiltro.

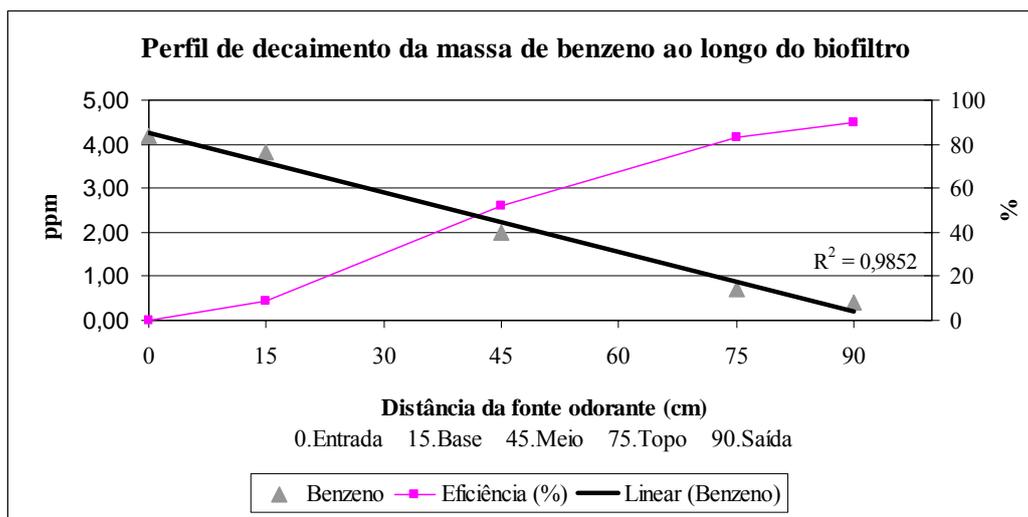


Figura 64: Perfil de degradação do benzeno ao longo do biofiltro.

SWAMINATHAN *et al.*, (2004) utilizando composto orgânico como material suporte detrminou uma redução da concentração de benzendo entre 60 e 90%. Já CONVERTI *et al.*, (2004), também utilizando composto orgânico como material de recheio do biofiltro verificou uma eficiência de 80,6% da massa de benzeno.

A concentração de tolueno inicialmente contida no odor bruto era de 7,15 ppm e ao final do tratamento foi de 3,83 ppm, por conseqüência a eficiência determinada foi de 46,43%. O decaimento da massa de tolueno é apresentado na figura 65.

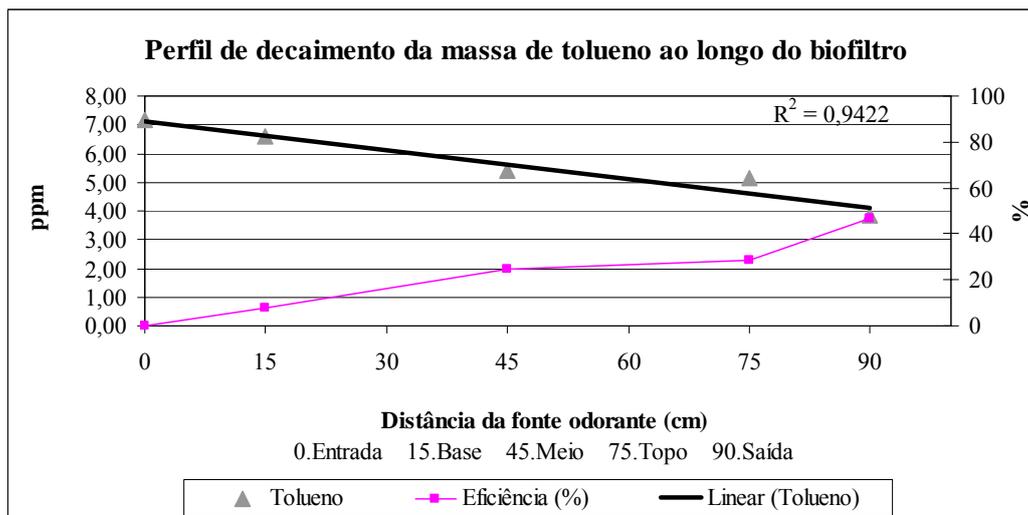


Figura 65: Perfil de degradação do tolueno ao longo do biofiltro.

O percentual de redução de tolueno esteve abaixo quando comparado com o valor obtido por SWAMINATHAN *et al.*, (2004) que foi entre 60 e 80%.

Para o etilbenzeno, a amostra odorante bruta apresentava uma concentração inicial de 1,2 ppm e após a biofiltração 0,9 ppm, sendo a eficiência de 25 %, conforme pode ser visto na figura 66.

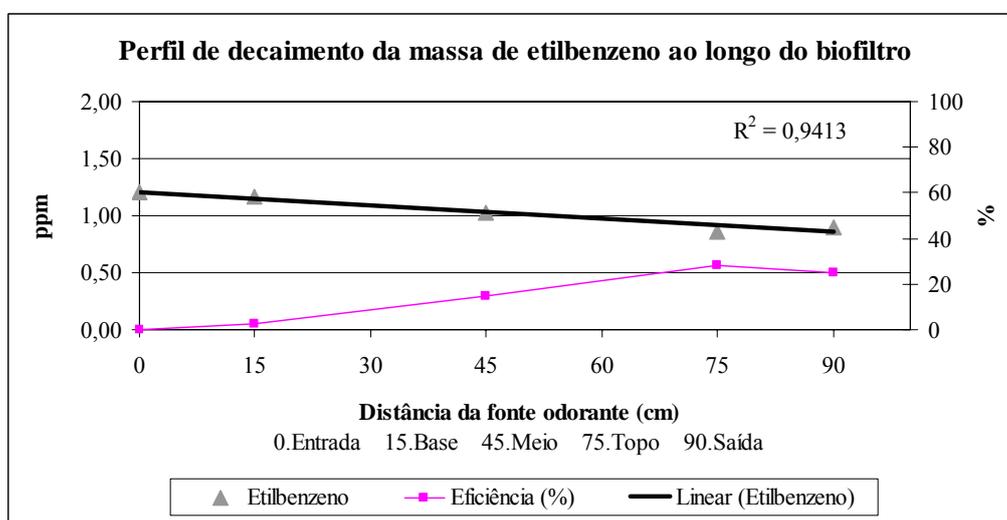


Figura 66: Perfil de degradação do etilbenzeno ao longo do biofiltro.

O percentual de redução dos xilenos foi de 68,60%, para uma concentração na entrada do biofiltro de 3,44 ppm e na saída de 1,08. A figura 67 apresenta o perfil de degradação dos xilenos ao da passagem do ar contaminado pelo reator.

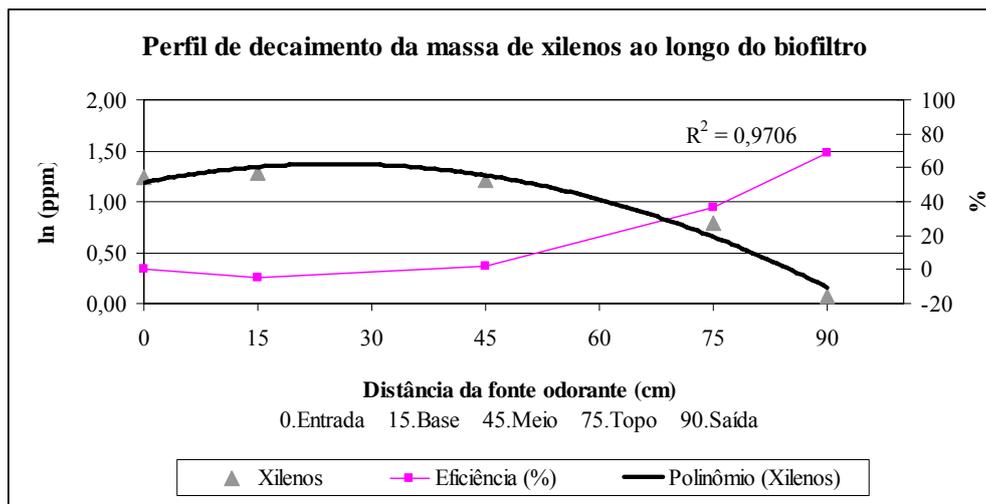


Figura 67: Perfil de degradação dos xilenos ao longo do biofiltro.

BIBEAU *et al.*, (2000) encontrou uma redução 55% da concentração inicial de xilenos utilizando turfa como meio suporte de um biofiltro em escala piloto.

5.3.3 Temperatura, umidade, pH e perda de carga

A figura 68 expressa a evolução da temperatura e umidade ao longo dos 140 dias de monitoramento do experimento. Percebe-se, em função da mudança de estação (inverno para primavera) que a temperatura eleva-se gradualmente, o que certamente contribuiu para uma melhor biodegradação dos contaminantes. A melhora da eficiência proporcionada pela adição do inóculo, a partir de 4 de setembro, foi potencializada pelo aumento da temperatura média. A umidade foi controlada e manteve-se na faixa de 50 a 60%.

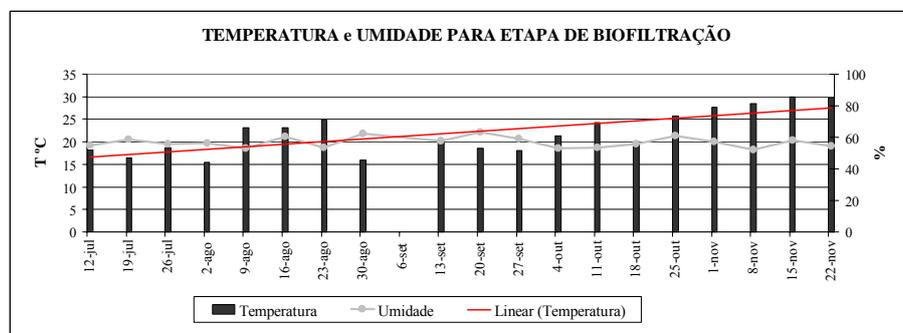


Figura 68: Temperatura e umidade ao longo da etapa de biofiltração.

O pH situou-se na faixa entre 5,0 e 5,9, conforme figura 69, estando de acordo com o pH descrito por FANLO *et al.*, (1998) para turfa (5,0). A perda de carga de maneira geral aumentou com o tempo, essa elevação pode ter relação com a formação de colônias de microrganismos durante o transcorrer do experimento e com o adensamento do material suporte o que dificultava a passagem do gás. PAGANS *et al.*, (2005) também verificou uma elevação da perda de carga ao longo do período de operação de um biofiltro piloto.

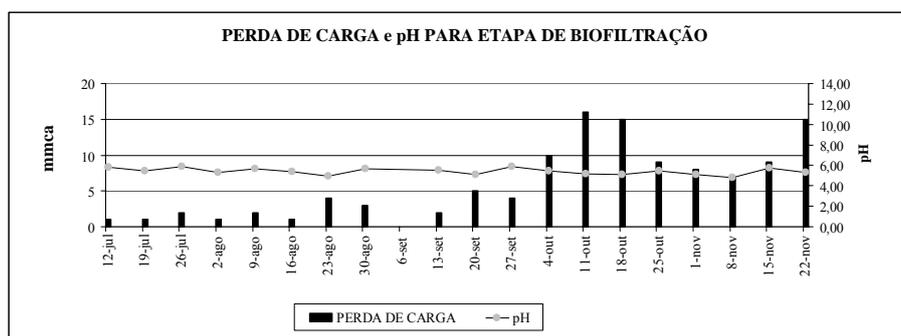


Figura 69: Perda de carga e pH ao longo da etapa de biofiltração.

5.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

5.4.1 Análise descritiva dos dados

Através da equação 21 estão apresentadas as eficiências construídas. Os parâmetros foram medidos na entrada e na saída, sendo que nas tabelas 15 e 16 estão apresentadas as estatísticas descritivas referentes á etapa de biofiltração sem inoculação do material suporte e posteriormente na presença de biomassa externa á turfa.

$$\varepsilon_{\text{Parâmetro}} \% = 100 \cdot \left(1 - \frac{\text{Parâmetro}_{\text{saída}}}{\text{Parâmetro}_{\text{entrada}}} \right) \quad (\text{equação 21})$$

Onde: Parâmetro = Concentração, Hedonicidade, Qualidade, Intensidade, Incômodo Do Odor

TABELA 15: ESTATÍSTICAS DESCRITIVAS DOS PARÂMETROS PARA O TRATAMENTO SEM INÓCULO

Biofiltração	Parâmetros	média	DP*	CV** %	MÍN	1º quartil	mediana	3º quartil	MÀX		
S/ Inóculo	T °C	19,5	3,7	18,9	15,5	16,3	18,5	23,1	25,0		
	pH	5,5	0,3	5,5	5,0	5,4	5,5	5,7	5,9		
	Umidade %	56,7	3,3	5,8	53,2	54,4	55,9	58,9	62,2		
	Conc.	ASTM	entrada	13789,5	10401,	75,4	5620,0	6837,0	8687,5	17364,0	32903,0
			saída	5383,6	7534,2	139,9	974,0	1340,8	1663,5	4879,5	21691,0
			%Efic.	70,4	19,1	27,2	34,1	62,8	72,1	86,4	90,3
		CEN	entrada	16284,3	13839,	85,0	6089,0	7595,5	10119,5	18203,8	44645,0
			saída	5984,6	7481,7	125,0	1014,0	2151,8	2270,5	5748,3	22176,0
			% Efic.	69,5	13,4	19,3	50,3	58,7	68,9	81,5	86,0
	Hedonicidade.	entrada	-3,9	0,7	18,3	-5,0	-4,0	-3,6	-3,5	-3,2	
		saída	-1,0	1,2	116,1	-2,9	-1,7	-1,2	-0,4	0,9	
		% Efic.	75,6	27,8	36,8	42,4	56,4	69,9	87,9	125,5	
	Qualidade	entrada	99,1	2,5	2,5	93,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
		saída	32,3	33,0	102,5	0,0	2,3	28,5	55,0	80,0	
		% Efic.	67,8	33,0	48,8	20,0	45,0	71,5	97,8	100,0	
	Intensidade	entrada	4,5	0,5	11,4	3,4	4,3	4,5	4,7	5,0	
		saída	2,9	0,6	22,0	2,1	2,5	2,8	3,2	3,8	
		% Efic.	36,3	8,6	23,7	23,6	29,5	37,0	42,7	48,7	
	Incômodo	entrada	80,2	9,4	11,7	71,3	72,9	79,5	82,0	100,0	
		saída	23,7	15,5	65,2	0,0	12,2	27,3	31,8	45,4	
		% Efic.	71,1	17,9	25,2	45,8	61,6	67,1	82,9	100,0	

*DP: desvio padrão; ** CV: Coeficiente de Variância

TABELA 16: ESTATÍSTICAS DESCRITIVAS DOS PARÂMETROS PARA O TRATAMENTO COM INÓCULO

Biofiltração	Parâmetros	média	DP*	CV** %	MÍN	1º quartil	mediana	3º quartil	MÀX		
C/ Inóculo	T °C	24,0	4,5	18,9	18,0	20,3	24,3	28,0	30,0		
	PH	5,4	0,3	6,3	4,8	5,2	5,5	5,6	5,9		
	Umidade %	56,9	3,5	6,1	52,1	54,1	57,4	58,7	63,2		
	Conc.	ASTM	entrada	8416,4	4655,4	55,3	3308,0	4951,0	7417,0	10613,4	17056,0
			saída	1279,5	225,7	17,6	1004,0	1085,0	1207,0	1515,5	1606,0
			%Efic.	79,9	11,0	13,8	60,7	71,3	84,2	86,9	94,1
		CEN	entrada	9693,8	6460,6	66,6	3106,0	4951,0	8562,0	11384,5	25030,0
			saída	1410,0	286,1	20,3	728,0	1306,4	1457,0	1556,5	1736,0
			%Efic.	79,2	12,9	16,3	52,1	71,7	82,4	88,1	95,1
	Hedonicidade	entrada	-3,9	0,7	18,6	-4,8	-4,4	-3,9	-3,4	-2,7	
		saída	0,5	0,6	121,2	-0,9	0,3	0,6	0,8	1,2	
		%Efic.	112,6	13,6	12,1	81,3	107,6	115,5	119,9	129,0	
	Qualidade	entrada	97,0	9,9	10,3	67,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
		saída	14,3	26,6	186,7	0,0	0,0	0,0	13,0	80,0	
		%Efic.	85,7	26,6	31,1	20,0	87,0	100,0	100,0	100,0	
	Intensidade	entrada	4,5	0,4	8,3	4,0	4,2	4,5	4,8	5,0	
		saída	2,6	0,6	22,7	1,7	2,3	2,7	2,9	3,8	
		%Efic.	41,1	12,9	31,4	23,6	34,8	40,0	47,3	64,2	
	Incômodo	entrada	75,0	12,7	16,9	59,4	64,7	70,8	84,0	100,0	
		saída	16,5	15,0	90,9	0,0	6,9	12,5	23,1	45,4	
		%Efic.	79,5	15,6	19,6	54,6	71,5	80,0	89,1	100,0	

*DP: desvio padrão; ** CV: Coeficiente de Variância

Avaliando as tabelas 15 e 16 nota-se que a etapa de biofiltração após a adição do inóculo apresenta as maiores eficiências de remoção para todos os parâmetros analisados. A melhora do tratamento ao longo do período de monitoramento e após a adição do inóculo coincidiu com o aumento da temperatura, na etapa sem inóculo a temperatura variou entre 15,5 e 25°C sendo que a média foi de 19,5°C. Enquanto que após a inoculação a amplitude térmica foi de 18 a 30°C sendo a média igual a 24°C. O desvio padrão da concentração do odor após inoculação foi menor que no período com inóculo, isto pode ser um indicio da estabilidade do biofiltro pós inóculo.

5.4.2 *Análise inferencial dos dados*

As estimativas das médias e erros padrões apresentadas nesta parte do estudo foram obtidas a partir da aplicação de modelos estatísticos da ANOVA. Na tabela 17 estão apresentados os resultados da ANOVA e do teste de comparação múltipla de TUKEY para as eficiências de remoção. O teste de TUKEY organiza as médias, gerando agrupamentos que são representados pelas letras que são atribuídas para cada média. Sendo que letras iguais representam que as médias não possuem diferenças estatísticas significativas.

TABELA 17: RESULTADOS DA ANOVA PARA AS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO

Parâmetros	Tratamentos	n	Média	Erro padrão	Valor p
CONCENTRAÇÃO	Geral	19	75,9	3,5	
	ASTM				
	SI*	8	70,4a	6,8	0,1896
	CI**	11	79,9a	3,3	
	Geral	19	75,1	3,1	
	CEN				
	SI	8	69,5a	4,7	0,1317
	CI	11	79,2a	3,9	
HEDONICIDADE	Geral	19	97,0	6,3	
	SI	8	75,6a	9,8	0,0013
	CI	11	112,6b	4,1	
QUALIDADE	Geral	19	78,2	6,9	
	SI	8	67,8a	11,7	0,2064
	CI	11	85,7a	8,0	
INTENSIDADE	Geral	19	39,1	2,6	
	SI	8	36,3a	3,0	0,3735
	CI	11	41,1a	3,9	
INCÔMODO	Geral	19	75,9	3,8	
	SI	8	71,1a	6,3	0,2904
	CI	11	79,5a	4,7	

*SI: Sem Inóculo; **CI: Com inóculo

Pela tabela 17 pode-se concluir, ao nível de significância de 0,05 (5%), que houve diferença significativa estatisticamente nas eficiências médias de remoção na hedonicidade do odor entre as duas etapas, sendo que o tratamento com inóculo foi em média mais eficaz que sem inóculo. Entretanto, mesmo não existindo diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos, em todas as eficiências de remoção há um indicativo que o tratamento com inóculo tende a ter uma maior média e com isso mais eficaz.

Talvez o número reduzido das amostras (19) que acarreta poucos graus de liberdade (17) para as análises inferenciais e dada a característica de alta variabilidade apresentada segundo os coeficientes de variação (CV), não levaram a obtenção de diferenças estatisticamente significativas entre as remoções médias da etapa sem inóculo e com inóculo. A variabilidade do coeficiente de variância está relacionada à subjetividade associada a uma análise sensorial olfativa das respostas dos jurados.

5.4.3 Correlações entre os parâmetros

Nas tabelas 19 a 24 estão apresentadas as correlações de *Pearson* (paramétrica) e de *Spearman* (não-paramétrica) para cada etapa do tratamento (Com e Sem Inóculo) e ao longo de toda a etapa de biofiltração. A correlação mede a linearidade entre dois parâmetros, se for positiva indica que o aumento de um parâmetro perfaz aumentar o outro parâmetro em estudo. Se a correlação for negativa, o aumento de um parâmetro implica numa diminuição do outro parâmetro. A interpretação do valor da correlação está apresentada na tabela 19:

TABELA 18: INTERPRETAÇÃO DAS CORRELAÇÕES DE PEARSON

Valor	-1	-0,75	-0,50	-0,25	0	+0,25	+0,50	+0,75	+1
Interpretação	Forte	média- forte	média	média- fraca	Sem Correlação	média- fraca	média	média- forte	forte

As tabelas 19, 20 e 21 apresentam a análise estatística segundo o modelo de correlação de Pearson.

TABELA 19: CORRELAÇÕES DE PEARSON E RESPECTIVOS VALORES P PARA ETAPA DA BIOFILTRAÇÃO SEM INÓCULO - SI

Pe-SI	TC	pH	Umidade	ConcASTM	ConcCEN	Hed	Qua	Int
pH	-0,403							
valor p	0,3230							
Umidade	-0,447	0,115						
valor p	0,2670	0,7860						
ConcASTM	0,060	0,249	-0,691					
valor p	0,8890	0,5530	0,0580					
ConcCEN	0,208	0,338	-0,693	0,945				
valor p	0,6210	0,4130	0,0570	<0,0001				
Hedonicidade	0,054	0,147	-0,424	0,452	0,331			
valor p	0,8980	0,7280	0,2950	0,2610	0,4230			
Qualidade	0,268	-0,127	-0,835	0,576	0,456	0,788		
valor p	0,5206	0,7650	0,0100	0,1350	0,2558	0,0200		
Intensidade	-0,398	0,289	-0,443	0,265	0,297	0,062	0,297	
valor p	0,3280	0,4880	0,2710	0,5260	0,4760	0,8840	0,4750	
Incômodo	-0,110	0,266	-0,601	0,456	0,367	0,831	0,849	0,550
valor p	0,7950	0,5240	0,1150	0,2560	0,3710	0,0106	0,0077	0,1580

TABELA 20: CORRELAÇÕES DE PEARSON E RESPECTIVOS VALORES P PARA ETAPA DE BIOFILTRAÇÃO COM INÓCULO - CI

Pe-CI	TC	pH	Umidade	ConcASTM	ConcCEN	Hed	Qua	Int
pH	-0,374							
valor p	0,2580							
Umidade	-0,350	0,271						
valor p	0,2910	0,4200						
ConcASTM	0,024	-0,012	-0,016					
valor p	0,9440	0,9710	0,9630					
ConcCEN	0,199	-0,035	-0,074	0,829				
valor p	0,5570	0,9190	0,8300	0,0016				
Hedonicidade	0,281	-0,048	0,132	0,100	-0,045			
valor p	0,4030	0,8880	0,6980	0,7700	0,8960			
Qualidade	0,552	-0,010	-0,400	0,278	0,041	0,270		
valor p	0,0786	0,9760	0,2230	0,4080	0,9060	0,422		
Intensidade	0,787	0,021	-0,243	0,202	0,126	0,356	0,674	
valor p	0,0040	0,9510	0,4720	0,5510	0,7120	0,283	0,0230	
Incômodo	0,693	0,056	0,024	0,159	0,108	0,656	0,683	0,711
valor p	0,0180	0,8700	0,9440	0,6410	0,7520	0,028	0,0210	0,0140

TABELA 21: CORRELAÇÕES DE PEARSON E RESPECTIVOS VALORES P PARA ETAPA TOTAL DA BIOFILTRAÇÃO

	Pe	T°C	pH	Umidade	ConcASTM	ConcCEN	Hed	Qua	Int
pH		-0,409							
valor p		0,0820							
Umidade		-0,322	0,207						
valor p		0,1790	0,3960						
ConcASTM		0,186	0,058	-0,332					
valor p		0,4460	0,8130	0,1650					
ConcCEN		0,339	0,045	-0,294	0,880				
valor p		0,1560	0,8560	0,2220	<0,0001				
Hedonicidade		0,425	-0,071	-0,110	0,457	0,361			
valor p		0,0690	0,7740	0,6550	0,0490	0,1290			
Qualidade		0,502	-0,106	-0,554	0,504	0,320	0,614		
valor p		0,0290	0,6652	0,0140	0,0280	0,1820	0,0050		
Intensidade		0,497	0,060	-0,287	0,260	0,240	0,278	0,543	
valor p		0,0300	0,8080	0,2330	0,2830	0,3230	0,2480	0,0160	
Incômodo		0,436	0,095	-0,230	0,379	0,296	0,695	0,783	0,653
valor p		0,0620	0,7000	0,3450	0,1095	0,2190	0,0010	0,0001	0,002

Em negrito foram destacados os parâmetros que apresentam uma correlação significativa ($p < 0,05$). A tabela 21 mostra que na biofiltração ocorreu uma boa correlação entre a qualidade e a hedonicidade, ou seja quando o percentual de respostas dos jurados que percebiam odor de gasolina ou químicos similares era baixo os níveis de hedonicidade tendiam ao patamar agradável. Outra correlação determinada foi entre a intensidade e a qualidade do odor, neste caso quanto menos intenso era o odor tratado menores eram o percentual de pessoas que percebiam odor de gasolina ou químico similar. Foi encontrada uma boa correlação entre o nível de incômodo com os seguintes parâmetros: hedonicidade, qualidade e intensidade. Esta correlação é explicada pois, a medida que o patamar de hedonicidade tornava-se agradável, e as pessoas deixavam de perceber odor químico e de menor intensidade o impacto do incômodo diminuía. As correlações de Spearman confirmam as correlações obtidas segundo Pearson, conforme pode ser visto nas tabelas 22, 23 e 24.

TABELA 22: CORRELAÇÕES DE SPEARMAN PARA SEM INÓCULO - SI

Sp-SI	TC	pH	Umidade	ConcASTM	ConcCEN	Hed	Qua	Int
pH	-0,167							
Umidade	-0,619	0,024						
ConcASTMef	0,381	0,405	-0,643					
ConcCENef	0,310	0,571	-0,619	0,905				
Hedonicidade	0,190	-0,024	-0,357	0,429	0,071			
Qualidade	0,311	0,108	-0,778	0,587	0,407	0,766		
Intensidade	-0,286	0,214	-0,333	0,119	0,333	-0,167	0,347	
Incômodo	-0,095	0,214	-0,452	0,333	0,214	0,619	0,862	0,595

TABELA 23: CORRELAÇÕES DE SPEARMAN PARA COM INÓCULO - CI

Sp-CI	TC	pH	Umidade	ConcASTM	ConcCEN	Hed	Qua	Int
pH	-0,309							
Umidade	-0,355	0,327						
ConcASTM	0,064	-0,145	-0,036					
ConcCEN	0,164	0,009	-0,027	0,882				
Hedonicidade	0,236	-0,045	0,027	0,364	0,273			
Qualidade	0,686	-0,132	-0,343	0,021	-0,042	0,428		
Intensidade	0,673	-0,064	-0,227	0,209	0,009	0,409	0,623	
Incômodo	0,651	0,109	-0,009	0,009	0,064	0,574	0,820	0,60

TABELA 24 : CORRELAÇÕES DE SPEARMAN PARA A ETAPA TOTAL DA BIOFILTRAÇÃO

Sp	TC	pH	Umidade	ConcASTM	ConcCEN	Hed	Qua	Int
pH	-0,380							
Umidade	-0,370	0,215						
ConcASTM	0,263	0,030	-0,330					
ConcCEN	0,346	0,067	-0,304	0,895				
Hedonicidade	0,389	0,024	-0,084	0,449	0,416			
Qualidade	0,624	-0,052	-0,479	0,351	0,313	0,644		
Intensidade	0,278	-0,014	-0,246	0,168	0,157	0,267	0,504	
Incômodo	0,370	0,124	-0,158	0,248	0,269	0,744	0,837	0,568

Estão destacadas em negrito as correlações que foram significativas ($p < 0,05$). As correlações entre os parâmetros determinadas através de Pearson e Spearman vem o encontro do que relata FRECHEN (1997) que revela que existem inúmeras correlações entre os parâmetros do odor. De acordo com este autor a intensidade aumenta logaritmicamente com o aumento da concentração. O caráter de um odor influencia sua hedonicidade. E ambos, caráter e hedonicidade, podem ser influenciados pela intensidade.

VI CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 CONCLUSÕES

A turfa não apresentou boa capacidade de adsorção dos COV constituintes da gasolina, não sendo efetiva no processo de biofiltração.

O teste de capacidade de absorção dos contaminantes, mostrou que a turfa apresenta uma boa capacidade de retenção de água. Em três dias de testes, as análises olfatométricas mostraram que ocorreu uma redução real de todos os parâmetros referentes a um estudo de impacto de odor.

A operação inicial do biofiltro utilizando a turfa *in natura*, sem adição de inóculo, conferiu uma eficiência média após oito semanas de tratamento de 63%, para uma concentração média do odor bruto de 16284 UO/m³ e para o odor tratado de 5984 UO/m³, segundo o método de cálculo proposto pela norma CEN 13725. Esta eficiência foi relativamente baixa, no entanto, demonstrou o papel exercido pela absorção dos contaminantes no biofilme presentes na superfície do material suporte.

Referente a etapa sem inoculação do material suporte, o biofiltro proporcionou uma boa redução da hedonicidade, qualidade e do incômodo do odor. A intensidade do odor não teve uma redução satisfatória, apresentando um nível entre “médio” e “forte” após oito semanas de tratamento.

O parâmetro referente à qualidade do odor mostrou que ocorreu a liberação do odor natural da turfa no momento da amostragem, implicando num acréscimo dos níveis de intensidade e da concentração do odor das amostras após a passagem pelo material suporte.

Avaliando os resultados obtidos para a redução da concentração do odor, é possível afirmar que a turfa *in natura* não apresentava uma comunidade microbiana específica para degradar os COV constituintes da gasolina.

O inóculo, proveniente de um sistema aeróbio de tratamento de efluentes domésticos, mostrou-se eficaz no processo de aceleração da biodegradação dos compostos odorantes.

Com a adição semanal de inóculo, o biofiltro apresentou uma redução média da concentração do odor ao longo de 11 semanas de funcionamento de 85%, para uma concentração média do odor bruto de 9694 UO/m³ e do odor tratado de 1410 UO/m³, segundo a norma CEN 13725.

Após a inoculação ocorreu uma melhora expressiva de todos os parâmetros de análise do odor. A intensidade do odor determinada no final do experimento apresentou o nível “fraco”. A hedonicidade atingiu o patamar positivo de agradabilidade com um valor de +1,16. A qualidade do odor foi descrita por 100% dos jurados como sendo odor de terra, que é característico da turfa. E o nível de incômodo foi nulo.

Na etapa com inóculo, o biofiltro funcionou a uma temperatura média situada na faixa mesofílica, ideal para biodegradação, contribuindo para uma atividade microbiana mais elevada e com isso agregando eficiência ao biofiltro.

Seis semanas após a adição semanal de inóculo, o biofiltro adquiriu a estabilidade passando a fornecer respostas pouco variáveis para todos os parâmetros de análise.

As emissões do biofiltro ao final do experimento encontravam-se de acordo com a resolução nº 041/02 da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) do Paraná, a qual estipula um valor máximo de emissão de 5.000.000 UO/m³.h ou redução de 85% do odor bruto.

A análise físico-química ratificou a ótima eficiência apresentada pelo biofiltro após a inoculação da turfa. Nas duas análises realizadas ocorreu uma redução muito significativa do número de compostos identificados na amostra tratada em relação

à amostra odorante bruta. As áreas dos cromatogramas das amostras biodesodorizadas foram significativamente menores que as áreas das amostras pré-tratamento, o que indica a redução real da massa do contaminantes pelo biofiltro.

A quantificação dos BTEX realizada na última semana de funcionamento do biofiltro apontou uma redução da concentração inicial de 89,98% para o benzeno, 46,43% para o tolueno, 25,0% para o etilbenzeno e 68,60% para o p-xileno.

Os parâmetros de projeto (taxa de aplicação superficial, tempo de contato, pH e umidade) utilizados ao longo do experimento mostraram-se eficazes para o bom funcionamento ao longo do período de operação do biofiltro.

A biofiltração com turfa se apresenta uma alternativa sustentável tanto economicamente quanto tecnicamente para tratamento de COV odorantes de gasolina.

6.2 RECOMENDAÇÕES

- Variar a taxa de aplicação e a carga do odor bruto;
- Avaliar a comunidade microbiana presente na turfa *in natura*;
- Avaliar a comunidade microbiana presente no inóculo;
- Avaliar o biofiltro com biomassa específica em consumir os COV da gasolina;
- Implantar e operar o biofiltro em escala industrial;
- Estimar os custos de implantação em escala real;
- Desenvolver outras configurações de reatores para biodesodorizar COV de combustíveis;
- Analisar simultaneamente o comportamento do biofiltro através de medidas sensoriais e analíticas;
- Analisar a presença de outros COV presentes na gasolina.

VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEME. Agence de L'Environnement et de la Maîtrise de L'Energie. **Pollutions Olfactives**. Paris. Dunod. 2005. 388p.

ALEXANDER, M. **How aromatherapy works – syntetic and efficacious pathways on essential oils human physiology**. Ewhole Spectrum arts and Publishing, vol. 1. pp. 56-62, 2000.

ALVARES JR, O, M; LAÇAVA, C, V, I; FERNANDEZ, P, S. **Emissões atmosféricas: Tecnologia e Gestão Ambiental**. Brasília. Senai/DN, 2002. 373p.

ASTM E 679-91. **Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity**. EUA. 1991

ASTM E 544-75. **Standart pratices for referencing suprathreshold odor intensity**. EUA. 1997

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York, EUA. Ed. W.H. Freeman and Company, 1995. 386p.

BELLI, P, F; DA COSTA, R, H, R; GONÇALVES, R, F; FILHO, B, C; LISBOA, H, M. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Capítulo 8 - Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitários**. Programa de pesquisa em saneamento básico – PROSAB. Segrac editora e gráfica. Belo horizonte, 2001. 544p.

BELLI, P, F. **Stockage et odeurs des déjections animales cas du lisier de porc**. École Nationale Supérieure de Chimie, Université de Rennes. Thèse Doutorat (Sciences Chimiques). Rennes, France, 1995. 210p.

BELLI, P, F; LISBOA, H. M. **Avaliação de emissões odorantes**. Rio de Janeiro. Revista da Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 3, pp.102 - 105. 1998.

BELLI, P, F; MARTIN, G. **Biodesodorização de emissões gasosas**. Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária – SIBESA. Gramado, Brasil, 1996.

BIBEAU L; KIARED K; BRZEZINSKI R; VIEL G; HEITZ M. **Treatment of air polluted with xylenes using a biofilter reactor**. Water, Air, and Soil Pollution. Netherlands, vol.118, pp.377-393, 2000.

BOHN, H. L. **Consider biofiltration for decontaminating gases**. Chemical Engineering Progress, vol. 4, pp34-40, 1992.

BOHN, H. L. **Bioprocessing of organic gases in waste air. Symposium on Bioremediation and Bioprocessing.** 205th National Meeting. American Chemical Society. Denver. pp 287-289, 1993.

CABRAL, F, A. **Biofiltração para desodorização de reatores anaeróbios.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental/PPGEA. Florianópolis, 2003. 81f.

CARVALHO, C, M. **Odor e biodesodorização em reatores anaeróbios.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental/PPGEA. Florianópolis, 2001. 85f.

CARMO JR, G. N. R. **Otimização e aplicação de metodologias para análises olfatométricas integradas ao saneamento ambiental.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental/PPGEA. Florianópolis, 2005. 182f.

CEN 13725. **Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry.** Brussels. European Committee for Standardisation. September, 1999.

CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.** Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/legislacao/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pdf. Acessado em 22/07/2006.

CHEREMISINOFF, P.N. **Industrial Odour Control.** Oxford. Butterworth-Heinemann Ltd. 1988. 497p

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

CHU, C; LIN, M, R; LU, C. **Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal.** Advances in environmental research, vol, 6, pp. 99-106, 2002.

CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás.** São Paulo, SP. 2^a edição. Editora Blücher, 1985.

CLASSEN, C; HOWES, D; SYNOTT, A. **Aroma. The cultural history of smell.** London and New York. Routledge, 1994. 248p.

COLLINS, C, H; BRAGA, G, L; BONATO, P, S. **Introdução a métodos cromatográficos.** Campinas, Brasil. Editora Unicamp, 1990. 280p.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acessado em: 23/09/2006.

CONVERT, A; BORIN, S; ZILLI, M; DAFONCHIO, D; GUARINO, C. **Laboratory-scale experiments with a powdered compost biofilter treating benzene-polluted air.** Process Biochemistry, vol. 40, 2035-2043, 2004.

CORSEUIL, H, X; ALVAREZ, P, J, J. **Influence of the presence of Ethanol on intrinsic biorremediation of BTX plumes in Brazil.** Hazardous Materials, vol. 16, pp 213-221, 1996.

CORSI, R, L; SEED, L. **Biofiltration of BTEX: media, substrate and loading effects.** Environment Progress, vol. 4, 1995.

DEVINNY, J.S; DESHUSSES, M.A; WEBSTER, T.S. **Biofiltration for air pollution control.** Boca Raton, FL: Lewis Publishers, CRC Press LLC, 1999. 299p.

DEVINNY, J, S; RAMESH, J. **A phenomenological review of biofilter models.** Chemical Engineering Journal, vol. 113, pp187-196, 2005.

EASTER, C; QUIGLEY, C; BURROWES, P; WITHERSPOON, J; APGAR, D. **Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems.** Chemical Engineering Journal, vol. 113, 2005.

EPA U.S. Environmental Protection Agency. **Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds im ambient air: Method TQ-17.** 1997.

FANLO, J, L; MARTIN, G; DEGORGE-DUMAS, J, R. In: **Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. La condensation générale des COV. Bioépuration des composés organiques volatils.** Paris, Tec & Doc, 1998, 734p.

FATMA. Fundação de Amparo e Tecnologia do Meio Ambiente. **Decreto nº 14.250/1981.** Disponível em: www.fatma.sc.gov.br. Acessado em: 29/10/2006.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental/PPGEA. Florianópolis, 1997. 115f.

FERNANDEZ, B. **Contribution a l'elaboration d'une methodologie d'analyse physico-chimique de composés odorants.** These (Chemie et microbiologie de l'eau). L'Université de Pau et des Pays de l'Adour. France, 1997.

FRECHEN, F.B. **Odour emissions of wastewater treatment plants - recent German experiences.** Water Science and Technology, vol. 30, pp 35-46, 1994.

FRECHEN, F.B. **Effect of aerobic treatment on odour emissions – results from large-scale technical plant operation.** Cagliari, Italy. Proceedings of Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, pp 13–17, 1997.

FRECHEN, F.B. **In: Odours in wastewater treatment: measurement, modeling and control. Regulations and policies.** Edited by Richard Stuetz and Franz-Bernd Frechen. London. IWA Publishing, 2001, 437p.

GARDNER, W, D; OSBURN, W. **Anatomia humana.** São Paulo. Ateneu. 1997. 437p

GODISH, T. **Air quality. Second edition.** USA. Lewis Publishers, 1991. 422p.

GOSTELOW, P; PARSONS S.A. **In: Odours in wastewater treatment: measurement, modeling and control. Hydrogen sulphide measurement.** London. IWA Publishing, 2001, 437p.

GOSTELOW, P; PARSONS S.A; STUETZ, R.M. **Odour measurements for sewage treatment works.** Water Research, vol. 33, pp. 453-461, 1999.

GUY, C; PAGÉ, T; GINGRAS, B. **In: Environnement et santé sublique: fondements et pratiques. Contamination des milieux, exposition des populations et risques sanitaires.** Canadá. Edisem inc. Chapitre 19, pp 499 - 517, 2003.

HANGARTNER, M; HARTUNG, J; PADUCH, M. **Scaling of odour intensity.** In: Measurement of odour emission. Proceeding of a workshop of the *ad hoc* EEC group on odours. Zurich-Suisse, 1988.

HERMIA, J. **Analyse olfactive: du nez humain au nez eletronique.** In: Congrès International sur la Caractérisation et le Contrôle des Émissions D'odeurs et Ide COV. Québec, Canada, p. 1-20, 1997.

HOBBS, P. **In: Odours in wastewater treatment: measurement, modeling and control. Odour analysis by gas chromatography.** London.IWA Publishing, 2001, 437p.

HOBBS P. J., MISSELBROOK T. M. AND PAIN B. F. **Assessment of odours from livestock wastes by a photoionization detector, an electronic nose, olfactometry and gas chromatography and mass spectrometry.** J. Agric. Eng. Res. 60, 137-144, 1995.

HODGINS, D; SIMMONDS, D. **The electronic nose and its application to the manufacture of food products.** Wastewater Treatment Technology, vol. 17, pp 179-185, 1995.

JIANG, J, K. **Concentration measurement by dynamic olfactometer.** Chemical Engineering Journal, vol.2 . pp. 39-45. 1996.

JIANG, J; KAYE R. **In: Odours in wastewater treatment: measurement, modeling and control. Sampling techniques for odour measurement.** London. IWA Publishing, 2001, 437p.

KENNES, C; THALASSO, F. **Waste gas biotreatment technology.** Journal Chemical. Technology Biotechnology, volume 72, pp. 303-319, 1998.

KOE, L, C, C. **Sewage odors quantification.** Wastewater Treatment Technology, Houston, vol. 3, pp. 423-446, 1989.

KOMTHONG, P; HAYAKAWA, S; KATOH, T; IGURA, N; SHIMODA, M. **Determination of potent odorants in apple by headspace gas dilution analysis.** Water Science and Technology, p472-478, 2006.

KOWAL, S. **Désodorisation sur biofiltre à support consommable: application du procédé base pour l'élimination de l'hydrogène sulfure.** Thèse (Doctorat Chimie de l'Environnement). Université de Provence. France, 1993.

LAMBERT, S, D; BEAMAN, A, L; WINTER, P. **Olfactometric characterization of sludge odours.**, vol. 6, pp 49-55, 2000.

LANGENHOVE, V, H; DE HEYDER, B. **In: Odours in wastewater treatment: measurement, modeling and control. Biological treatment of odours.** London. IWA Publishing, 2001. 437p.

LE CLOIREC, P. **In: Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. La condensation générale des COV.** Paris. Tec & Doc, 1998, 734p.

LE CLOIREC, P; FANLO J, L; DUMAS-DEGORGE, J,R. **Odeurs et desodorisation industrielles.** França. École des Mines d'Ales, 1991.

LICTHFIELD, J. H; CLARK, L. C. **Bacterial Activities in Ground Waters Containing Petroleum Products.** American Petroleum Institute, vol. 4211, 1973.

LISBOA, H, M; BELLI, P, F; SCHIRMER, W, N; QUEIROZ, N. **Amostragem e análise físico química de COV e compostos odorantes.** III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar. AIDIS. Canoas, RS. 2003.

LONGHURST, P. **In: Odours in wastewater treatment: measurement, modeling and control. Sampling techniques for odour measurement.** London. IWA Publishing, 2001, 437p.

LUO, J; LINDSEY, S. **The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours.** Bioresource Technology, 2005.

MARIANO, J, B. **Impactos ambientais do refino do petróleo.** Rio de Janeiro. Editora Interciência, 2005. 141p.

MARTIN, G; LAFFORT, P. **Odeurs et désodorisation dans l'environnement.** Paris, France. TEC & DOC – Lavoisier, 1991. 449p.

MARVILLET, A; BONTEMPS, N. **In: Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. La condensation générale des COV.** Paris. Tec & Doc, 1998, 734p.

MCGINLEY, C, M; MCGINLEY, M, A. **Odor testing biosolids for decision making.** Presented at: Water Environment Federation Specialty Conference: Residuals and Biosolids Management Conference. Austin, Texas, 2002.

McKEE, J. E; LAVERTY, F. B; HERTEL, R. M., **Gasoline in Ground Water.** Journal Water Pollution Control, vol. 44, pp 293-302, 1972.

MILLER, M. J; ALLEN D. J. **Modelling transport and degradation of hydrophobic Pollutants in biofilter.** Chemical Engineering Journal, vol, 113, pp197-204, 2005.

MISSELBROOK T, M; HOBBS P, J; PERSAUD K, C. **Use of an electronic nose to measure odour concentration following application of cattle slurry to grassland.** J. Agric. Eng. Res, vol. 66, pp 213-220, 1997.

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, vol, 57, pp 721-730, 2004.

NUKUNYA, J; DEVINNY, J,S; TSOTSIS, T,T. **Application of a pore network model to a biofilter treating ethanol vapor.** Chemical Engineering Science, vol, 60, pp. 665-775, 2004.

ODILE. **Manuel Technique et d'operation**. Canadá, 2003.

ODORIZZI, G; ZORZI, G. **Odour impact assesement from composting activity by olfactometric analysis**. SIDISA – International symposium on sanitary and environmental engineering. Trento. Hyper edizione, vol. 5, 2000.

OECD. **Organization for Economic Co-operation and Development**. Disponível em em: http://www.oecd.org/topic/0,2686,en_2649_37465_1_1_1_1_37465,00.html. Acessado em 18/07/2006.

OTTENGRAF, S, P, P; VAN DEN OEVER, A, H, C. **Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter**. Biotechnology and Bioengineering, vol.25, pp 3089 - 3102, 1983.

PAGÉ, T; GUY, C. **Odor dispersion modeling**. For Presentation at the Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition. Toronto, Canadá, pp 8 - 13, 1997.

QI, B; MOE, W, M. **Performance of a fungal biofilter treating gas-phase solvent mixtures during intermittent loading**. WaterResearch, vol. 38, pp.2259–2268, 2004.

PELCZAR JR, M, J; CHAN, E, C, S; KRIEG, N, R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2ª edição, volume I. São Paulo, SP. Makron Books, 1996. 524p.

PERKIN ELMER. **TurboMatrix thermal desorbers - Instrument Manual**. Norwalk, 2000. 321p.

PERRIN, M, L. **L' Olfactometrie ou la mesure des odeurs**. L' Environnement, vol. 4, pp 4 - 5, 1994.

PROKOP, W, H. **Odors**. In: Air Pollution Engineering Manual. USA, Air & Waste Management Association, 1996.

ROSS, R, D. **Air pollution and industry**. Environmental Engineering Series. New York. Van Nostrand Reinhold, 1972. 489p.

SALDIVA P, H, N; PEREIRA L, A, A; BRAGA A. **Poluição atmosférica e seus efeitos na Saúde Humana**. Revista Saúde Pública (Faculdade de Medicina da USP), vol. 40, nº 3 São Paulo, 2006.

SEMA. **Secretaria Estadual do Meio Ambiente do Paraná**. Disponível em: http://www.pr.gov.br/meioambiente/pdf/res_sema_4102_qdd_ar.pdf. Acessado em: 15/05/06.

SCHIFFMAN, S, S; MILLER, E, A, S; SUGGS, M, S; GRAHAM, B, G. **The effect of environmental odors emanating from commercial swine operations on the mood of nearby residences.** Brain Res Bull, vol. 37, pp 369-375, 1995.

SCHIRMER, W. N. **Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. 140f.

SCHNEIDER, M, R. **Intemperismo de fontes de contaminação de aquíferos impactados por derramamento de petróleo de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental/PPGEA. Florianópolis, 2005. 176f.

SHUSTERMAN, D. **Critical review: the health significance of environmental odor pollution.** Archive Environment Health, vol.47, pp76-87, 1992.

SILVA, G, P. **Avaliação de incômodos olfativos emitidos pela suinocultura – Estudos na bacia hidrográfica do rio dos Fragosos e na região urbana do município de Concórdia.** Dissertação de mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Ambiental/PPGEA. Florianópolis, 2001. 108f.

SKOOG, D, A; HOLLER, F, J; NIEMAN, T, A. **Princípios de análise instrumental.** Porto Alegre. Bookman, 2002. 836p.

SNEATH, R,W; CLARKSON, C. **Measurement: A code of practice.** Water Science and Technology, vol. 41, pp 23-31, 2000.

SNEATH, R,W **In: Odours in wastewater treatment: measurement, modeling and control. Sampling techniques for odour measurement.** London. IWA Publishing, 2001, 437p.

SOARES, L, M, V. **Como obter resultados confiáveis em cromatografia.** Revista Instituto Adolfo Lutz, vol. 60, pp. 79-84, 2001.

SPIGNO, G; PAGELLA, M, C; FUMI, D; MOLTENI, D, R; FAVERI, M. **VOC removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*.** Chemical Engineering Science, vol. 58, pp 739–746, 2003.

STANDEFER, S; WILLINGHAN, R. **Experience with pilot and full-scale biofilter operations.** In Proceedings of the 1996 Conference on Biofiltration (an Air Pollution Control Technology). Tustin, CA, 1996. p. 77.

STATISTICA. **Data analysis software system**. Version 6,0, 2001.

STREESE J; SCHLEGELMILCH M; HEINING K; STEGMANN R. **A macrokinetic model for dimensioning of biofilters for VOC and odour treatment**. Waste Management, vol. 25, pp 965- 974, 2005.

STUETZ, R; FRENCHEN, F, B. In: **Odour wastewater treatment, measurement, modeling and control**. London. IWA Publishing, 2001. 437p.

STUETZ, R; FENNER, R, A; ENGIN, G. **Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry**. Water research, vol. 33, pp. 453-461, 1998.

STUMM, W; MORGAN, J,J.**Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3rd edition. New York, NY. Wiley-Interscience Publication, 1996. 1022p,

SWAMINATHAN, T; MURTHY, D.V.S; RENE, E.R. **Performance evaluation of compost biofilter treating toluene vapours**. Process biochemistry, vol. 40, pp 2771-2779, 2005.

TEXEIRA, A, P, S; VALOR, I, H. **Problemática dos odores associados às estações de tratamento de águas residuárias estudo de caso “ETAR de São João da Talha”**. Disponível em: http://www.apesb.pt/Comunicações/com_41.htm. Acesso: 12/02/2005.

THALASSO, F; OLMEDO, R, P. **Biofiltración: tratamiento biológico de aire contaminado**. Avance y perspective, vol. 21, 2002.

TRISKA, L, N, S. **Prazer e bem estar no ambiente de trabalho: a importância do olfato na ergonomia**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção/PEPS. Florianópolis, 2003. 167f.

TRUPPEL, A. **Redução de odores de uma lagoa de estabilização de esgoto sanitário e avaliação da qualidade de seu efluente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. 182f.

TURGEON, N; FANLO, J, L; LESSARD, P. **Traitement de mélanges gazeux odorants par biofiltration sur boues granulées**. In: Congrès International sur la Caractérisation et Contrôle des Émissions d’Odeurs et de COV. Québec, Canadá. pp. 222-237, 1997.

VDI 3882. **Olfactometry: Determination of odour intensity**. Düsseldorf. Verein Deutscher Ingenieure, october, 1992.

VIGNERON, S; CAVERNE, E; SCHWEBEL, O. **In: Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. Oxydation thermique et catalytique.** Paris. Tec & Doc, 1998, 734p.

WRIGHT, F, W. **Transient response of vapor-phase biofilters.** Chemical Engineering Journal, vol. 113, pp 161-173, 2005.

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, vol. 101, pp 69-78, 1998.

ZHANG, Q. et al 2002. **Odour production, evaluation and control.** Disponível em: <<http://www.manure.mb.ca/projects/completed/pdf/02-hers-03.pdf>>. Acesso em : 10 de novembro de 2006.

ZURITTA, M, L, L; LUCA, S, J; RODRIGUEZ, M, T, R. **Avaliação do odor gerado por fonte estacionária, através da implantação de uma rede de monitoramento de incidência de odores.** 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, pp. 2832-2841, 1999.

VIII ANEXOS

Anexo 1: Compostos identificados na amostra odorante bruta para o teste de capacidade de adsorção do material suporte

TR	Nome do composto	Fórmula	PM	%Prob
1,715	2-Hidroxietilhidrazina	C ₅ H ₁₀ O	86	81,8
1,953	Cis, 1,2-dimetil, Ciclopropano	C ₅ H ₁₀	70	89,8
2,357	Ciclopentene	C ₅ H ₈	68	87,5
2,430	2-metil pentano	C ₆ H ₁₄	86	93,9
2,980	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	84	81,3
3,255	3,3-dimetil, 1-Buteno	C ₆ H ₁₂	84	83,4
3,952	4-metil ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	82	97,8
4,245	Benzeno	C ₆ H ₆	78	96,8
4,740	Ciclohexeno	C ₆ H ₁₀	82	900
5,510	Heptano	C ₆ H ₁₆	100	97,6
6,380	Metil ciclohexano	C ₇ H ₁₄	98	92,3
9,562	4,5-dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	94,8
11,047	1-etil, 2-metil ciclopentano	C ₈ H ₁₆	112	96,5
12,074	Octano	C ₈ H ₁₈	114	97,8
12,661	1,2,3-trimetil ciclopenteno	C ₈ H ₁₄	110	93,7
13,357	(1,1-dimetiletil) ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	140	79,6
14,219	Etil ciclohexano	C ₈ H ₁₆	112	85,7
15,447	Trans, 1,2-dietil ciclobutano	C ₈ H ₁₆	112	85,2
16,272	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	97,8
16,896	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	98,7
17,171	3, metil octano	C ₉ H ₂₀	128	96,1
17,959	3-oxi-4-octeno	C ₈ H ₁₄ O	126	890
18,289	1,3-dimetil benzeno	C ₈ H ₁₀	106	98,8
18,967	Nonano	C ₉ H ₂₀	128	95,9
19,811	Cis, 1H-Indeno, octahidro	C ₉ H ₁₆	124	86,4
20,471	2,5 dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	89,5
20,984	3,6-dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	92,8
21,351	6-metil, 3-undeceno	C ₁₂ H ₂₄	168	89,9
21,974	Propil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	97,6
22,451	1,2,4-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	93,3
22,818	1,3,5-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	96,1
23,093	3-metil nonano	C ₁₀ H ₂₂	142	92,5
23,441	1-etil, 2-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	96,1
24,193	1-etil, 3-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	93,2
24,688	Decano	C ₁₀ H ₂₂	142	97,9
25,714	1,2,3-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	98,7
26,374	Indano	C ₉ H ₂₀	118	95,8
27,354	1-metil, 4-propil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	98,0
27,636	1-etil, 2,4-dimetil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	98,0
28,006	2-metil decano	C ₁₁ H ₂₄	156	936
28,593	3,5-dimetil,1-etil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	90,5
28,959	1-etil, 2,3-dimetil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	87,0
29,729	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	156	96,4

Anexo 2: Compostos identificados na amostra tratada para o teste de capacidade de adsorção do material suporte

TR (min)	Nome do composto	Fórmula	PM	%Prob
1,697	Ácido hidroxipropanóico	C ₃ H ₆ O ₃	90	80,2
1,953	1,2-Dimetil ciclopropano	C ₅ H ₁₀	70	95,4
2,338	Ciclopenteno	C ₅ H ₈	68	87,0
2,980	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	84	81,6
3,237	3,3-dimetil, 1-buteno	C ₆ H ₁₁ O	82	97,8
3,677	3-metil, 1,3-ciclopentadieno	C ₆ H ₈	80	92,8
3,952	4-metil ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	82	97,8
4,227	Benzeno	C ₆ H ₆	78	97,3
4,539	3-metil hexano	C ₇ H ₁₆	100	90,5
4,722	Ciclohexano	C ₆ H ₁₀	82	90,9
5,042	Heptano	C ₇ H ₁₆	100	97,6
5,089	3,3-dimetil, 1-hexeno	C ₈ H ₁₆	112	82,0
6,959	2,6-dimetil heptano	C ₉ H ₂₀	128	81,4
9,544	2-metil heptano	C ₈ H ₁₈	114	93,6
9,929	3,4-dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	85,7
11,047	2-octeno	C ₁₀ H ₂₂	142	85,7
11,689	2-etil, 5-metil furano	C ₇ H ₁₀ O	110	85,7
12,110	Octano	C ₈ H ₁₈	114	85,4
12,679	1,2,3-trimetil ciclopenteno	C ₈ H ₁₄	110	89,7
13,357	2,2,5-trimetil, 1-hexano	C ₉ H ₂₀	128	80,8
13,724	4-metil hexano	C ₉ H ₂₀	128	77,2
14,256	1-etil, 3-metil ciclopentano	C ₈ H ₁₆	112	80,1
14,466	3,3,5-trimetil, 1-hexeno	C ₉ H ₁₈	126	85,7
16,291	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	98,3
16,914	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	98,5
17,189	3-metil octano	C ₉ H ₂₀	128	95,2
17,941	Cis, 1-etil, 2-metil ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	87,4
18,289	1,3-dimetil benzeno	C ₈ H ₁₀	106	99,4
18,987	Nonano	C ₉ H ₂₀	128	94,7
20,507	Trans, 1,2-dietil ciclobutano	C ₈ H ₁₆	112	77,5
20,984	3,6 dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	94,0
21,351	3-etil, 2,5-dimetil heptano	C ₁₀ H ₂₂	142	96,3
21,974	Propil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	91,8
22,469	1-etil, 4-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	96,1
22,799	2-metil, 2-ciclopenteno-oxi	C ₆ H ₈ O	96	79,9
23,111	3-metil nonano	C ₁₀ H ₂₂	142	95,0

Anexo 3: Compostos identificados na amostra odorante bruta para o teste de capacidade de absorção do material suporte

TR (min)	Nome do composto	Fórmula	PM	%Prob
1,733	Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	90	82,0
2,449	2-metil penteno	C ₆ H ₁₄	86	90,8
3,347	2,3-dihidro, 3-metil furano	C ₅ H ₈ O	84	83,0
3,769	1-metil ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	82	83,9
4,117	2,4-hexadieno	C ₆ H ₁₀	82	95,9
4,429	Benzeno	C ₆ H ₆	78	96,5
4,759	3-metil hexano	C ₇ H ₁₆	100	96,5
5,290	Oxirane, 2-metil-3-(1-metiletil)	C ₆ H ₁₂ O	100	75,1
5,914	Heptano	C ₇ H ₁₆	100	93,8
6,317	2,6-dimetil, 1,5-heptadieno	C ₉ H ₁₆	124	83,8
6,720	1-etil, 3-metil ciclopentano	C ₇ H ₁₄	112	90,7
7,362	Nonano	C ₉ H ₂₀	128	89,6
7,747	1,2,4 trimetil ciclopentano	C ₈ H ₁₆	112	88,0
8,939	1-metil ciclohexano	C ₇ H ₁₂	84	86,7
10,699	4-metil, 1-penteno	C ₆ H ₁₂	84	85,6
11,670	1-etil, 3-metil ciclopentano	C ₈ H ₁₆	112	88,5
12,0	Cis, 1-etil, 2-metil ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	79,7
12,752	Octano	C ₈ H ₁₈	114	95,2
13,229	(C,T), 4-metil, 1,3-heptadieno	C ₈ H ₁₄	110	88,3
13,907	Cis, 1-metil, 2-etil ciclopentano	C ₈ H ₁₆	110	82,3
14,311	1,2,3-trimetil, ciclopentano (1-alfa, 2- alfa)	C ₈ H ₁₆	112	84,4
14,806	Decil ciclohexano	C ₁₆ H ₃₂	224	80,9
15,979	3,3-dimetil, 1-octeno	C ₁₀ H ₂₀	140	89,7
16,786	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	99,0
17,409	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	99,0
17,721	3-metil octano	C ₉ H ₂₀	128	94,2
17,886	2,4-dimetil heptanona	C ₉ H ₁₈ O	142	77,1
18,564	NN-dimetil acetamida	C ₄ H ₉ ON	87	83,5
18,839	1,3-dimetil benzeno	C ₈ H ₁₀	106	99,5
19,151	Tolueno	C ₇ H ₈	92	94,7
19,591	Nonano	C ₉ H ₂₀	128	92,9
20,452	Ciclohexanoetanol	C ₈ H ₁₆ O	128	82,4
21,131	3,5-dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	80,1
21,644	3-metil hexano	C ₇ H ₁₆	100	89,3
22,011	3-etil, 2-metilheptano	C ₁₀ H ₂₂	142	80,1
22,653	Propil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	90,8
23,148	1-etil, 3-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	91,2
24,156	1-etil, 2-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	89,0
24,484	1-metiletil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	86,1
24,871	Fenol	C ₆ H ₆ O	94	96,7
24,486	Hexa decino	C ₁₆ H ₃₀	222	80,6
28,794	Acetofenona	C ₈ H ₈ O	120	84,2
26,869	Limoneno	C ₁₀ H ₁₆	136	88,2
29,454	1-Nonadecanol	C ₁₆ H ₄₀ O	298	81,7

Anexo 4: Compostos identificados na amostra tratada para o teste de capacidade de absorção do material suporte

TR (min)	Nome do composto	Fórmula	PM	%Prob
1,458	Dióxido de enxofre	O ₂ S	64	87,6
1,898	Oxirano (propoximetil)	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	80,6
2,467	2-metil pentano	C ₆ H ₁₄	86	93,6
4,099	(EE), 2,4-Hexadieno,	C ₆ H ₁₀	82	97,4
4,429	Benzeno	C ₆ H ₆	78	96,5
4,740	3-metil hexano	C ₇ H ₁₆	100	95,7
5,309	1-cloro,3-metil butano	C ₅ H ₁₁ Cl	106	82,8
5,914	Heptano	C ₇ H ₁₆	100	92,7
6,299	(E), 4-metil, 2-hexeno	C ₇ H ₁₄	98	88,5
6,720	1-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	116	86,2
7,362	Metil ciclohexano	C ₇ H ₁₄	98	90,1
8,957	1-etil ciclopenteno	C ₇ H ₁₂	96	85,6
10,699	3,4-dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	86,9
11,689	Cis-1-methyl-2-ethylcyclopentene	C ₈ H ₁₆	112	97,1
12,807	Octano	C ₈ H ₁₈	114	95,8
13,266	3-brmometil ciclohexene	C ₇ H ₁₁ Br	174	91,0
14,311	2,3,4-trimetil hexano	C ₉ H ₂₀	128	85,6
15,264	2,5-dimetil heptano	C ₉ H ₂₀	128	76,3
16,034	(1-alfa, 3- alfa), 1,3,5-trimetil, ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	83,5
16,822	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	98,8
17,409	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	95,8
17,739	3-metil octano	C ₉ H ₂₀	128	93,8
18,491	Ciclooctanona	C ₈ H ₁₄ O	126	85,6
18,857	1,3-dimetil benzeno	C ₈ H ₁₀	106	98,9
19,591	Nonano	C ₉ H ₂₀	128	93,8
21,131	Decano	C ₁₀ H ₂₂	142	77,3
21,662	2,6-dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	93,5
22,029	3-etil, 2-metil heptano	C ₁₀ H ₂₂	142	93,5
23,166	1-etil, 2-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	92,5
23,826	2,2,5,5-tetrametil hexano	C ₁₀ H ₂₂	142	85,4
24,908	Fenol	C ₆ H ₆ O	94	98,0
25,439	2,4-dimetil heptano	C ₉ H ₂₀	128	88,7
26,466	1-metiletil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	82,9

Anexo 5: Compostos identificados na amostra bruta da etapa de biofiltração em

18/10/2006

TR (min)	Nome do composto	Fórmula	PM	%Prob
1,308	Ácido cisteico	C ₃ H ₇ O ₅ NS	169	90,1
1,382	Carbinol ciclopropil	C ₄ H ₈ O	72	82,8
1,565	(S)-2-Ácido hidroxipropanóico	C ₃ H ₆ O ₃	84,1	90,0
1,712	2-metil pentanal	C ₅ H ₁₀ O	100	80,4
1,803	1,3-butadieno, 2-metil	C ₅ H ₈	68	85,3
2,555	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	112	84,5
2,922	Ácido acético anidrido	C ₄ H ₆ O ₃	102	95,1
3,179	2,6-dimetil, 1-hepteno	C ₉ H ₁₈	126	88,2
3,453	(EE), 2,4-hexadieno	C ₆ H ₁₀	82	95,6
3,894	Benzeno	C ₆ H ₆	78	97,4
4,077	Octano	C ₈ H ₁₈	114	91,5
5,177	Heptano	C ₇ H ₁₆	100	98,3
6,039	Metil ciclohexano	C ₇ H ₁₄	98	96,8
6,625	Etil ciclohexano	C ₇ H ₁₄	98	94,5
7,854	(1-metilrtilindeno), ciclobutano	C ₇ H ₁₂	96	95,9
8,477	Tolueno	C ₇ H ₈	92	96,0
8,734	2-metil heptano	C ₈ H ₁₈	114	94,9
9,375	1,4-dimetil ciclohexano	C ₈ H ₁₆	112	82,3
10,622	3-metileno heptano	C ₈ H ₁₆	112	95,8
11,558	Octano	C ₈ H ₁₈	114	93,9
11,777	Tetracloroetileno	C ₂ Cl ₄	164	97,0
13,776	Etil ciclohexano	C ₈ H ₁₆	112	88,9
13,831	2,6-dimetil heptano	C ₉ H ₂₀	128	79,0
14,032	1,1,3-trimetil ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	98,3
14,307	2,5-dimetil heptano	C ₉ H ₂₀	128	94,2
15,096	1,3,5-trimetil ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	91,1
15,682	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	98,8
16,067	Heptanoato de 3-hexenila	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	212	83,7
16,232	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	99,3
16,819	3-metil octano	C ₉ H ₂₀	128	96,0
17,552	1-etil,4-metil ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	86,9
17,717	1,2-dimetil benzeno	C ₈ H ₁₀	106	98,9
18,671	Nonano	C ₉ H ₂₀	128	98,2
19,074	4-Noneno	C ₉ H ₁₈	126	93,2
19,203	2-etoxietil acetato	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	99,2
19,386	1-trideceno	C ₁₃ H ₂₄	180	87,5
19,533	Propil ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	82,6
19,789	1-metiletil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	80,6
20,211	(E), 1-pentoxi, 2-hexene	C ₁₁ H ₂₂ O	170	88,9
20,504	2-metil, 1-octanol	C ₉ H ₂₀ O	144	91,7
20,743	2,6-dimetil octano	C ₁₀ H ₂₂	142	97,0
21,128	4-(1-metiletil) heptano	C ₁₀ H ₂₂	142	94,9
21,549	Propil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	97,0
21,641	1,1,2,3-tetrametil ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	140	85,5
21,864	D-limoneno	C ₁₀ H ₁₆	136	90,5
22,026	1-etil,3-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	98,1
22,429	1,3,5-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	98,9
22,558	2-metil nonano	C ₁₀ H ₂₂	142	97,2
22,906	3-metil nonano	C ₁₀ H ₂₂	142	94,0
23,016	1-etil,4-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	96,2

23,364	1-metil,2-propil ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	140	85,8
23,511	6-metil octeno	C ₉ H ₁₈	126	89,7
23,804	1,2,3-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	98,4
24,061	1-(1-metil-ciclohexila)-etanona	C ₉ H ₁₆ O	140	77,8
24,318	(E), 1-isopropil-3-metil ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	140	84,6
24,519	Decano	C ₁₀ H ₂₂	142	98,1
25,179	Cyclohexene, 1metil-4-(1-	C ₁₀ H ₁₆	136	92,2
25,308	1,2,4-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	98,3
25,546	1-metil-4-(1-metiletil) benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	98,3
25,821	D-limoneno	C ₁₀ H ₁₆	136	98,1
25,949	Indano	C ₉ H ₂₀	118	97,7
26,262	Butil ciclopentano	C ₉ H ₁₈	126	85,7
26,353	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170	88,7
26,536	2-butil, 1-octanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186	93,9
26,848	1-metil-4-(metiletil) benzene,	C ₁₀ H ₁₄	134	81,1
26,958	1-metil,3-propil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	83,2
27,141	1-metil, 2-propil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	83,2
27,342	1-etil, 3,5-dimetil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	98,2
27,545	5-metil decano	C ₁₁ H ₂₄	156	93,3

Anexo 6: Compostos identificados na amostra tratada pelo biofiltro em 18/10/2006

TR (min)	Nome do composto	Fórmula	PM	%Prob
1,328	Dióxido de enxofre	O ₂ S	64	89,7
1,382	Ciclobutanol	C ₄ H ₈ O	72	
1,565	(S)-2-Acido hidroxipropanóico	C ₃ H ₆ O ₃	90	83,5
1,804	2-metil pentanal	C ₆ H ₁₂ O	100	80,4
2,885	Anidrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	102	940
3,179	2-metil, 1-hepteno	C ₈ H ₁₆	112	88,4
3,894	Benzeno	C ₆ H ₆	78	96,9
6,039	Metil ciclohexano	C ₇ H ₁₄	98	97,1
8,495	Tolueno	C ₇ H ₈	92	94,8
9,375	1,4-dimetil ciclohexano	C ₈ H ₁₆	112	81,7
10,622	3-metileno heptano	C ₈ H ₁₆	112	86,0
10,897	1,2-dimetil ciclohexano	C ₈ H ₁₆	112	94,8
11,777	Tetracloroetileno	C ₂ Cl ₄	164	96,4
14,032	1,1,3-trimetil ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	96,4
15,774	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	89,0
16,342	1,2-dimetil benzeno	C ₈ H ₁₀	106	97,1
17,864	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	95,2
18,634	1,1,2-trimetil ciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	89,9
19,477	2-etoxietilacetato	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	98,7

Anexo 7: Compostos identificados na amostra bruta da etapa de biofiltração em

22/11/2006

TR (min)	Nome do composto	Fórmula	PM	%Prob
6,497	2-metil pentanal	C ₆ H ₁₂ O	100	78,6
7,597	2-metil pentano	C ₆ H ₁₆	86	81,8
8,257	Hexano	C ₆ H ₁₄	86	80,1
8,935	Metil ciclopentano	C ₆ H ₁₂	84	94,5
8,954	2-metil, 1-penteno	C ₆ H ₁₂	84	89,7
9,687	2,4-dimetil pentano	C ₇ H ₁₆	100	87,7
9,724	1,3-hexadien-5-ino	C ₆ H ₆	78	91,4
9,852	3,5,5-trimetil, 1-hexeno	C ₉ H ₁₈	126	85,9
10,145	1,2-dimetil ciclopentano, trans	C ₇ H ₁₄	98	87,1
10,292	Heptano	C ₇ H ₁₆	100	97,0
10,384	3,3-dimetil, 1,4-pentadieno	C ₇ H ₁₂	96	81,4
10,769	Metil ciclohexano	C ₇ H ₁₄	98	95,6
11,356	2,5-dimetil hexano	C ₈ H ₁₈	114	93,9
11,484	3-metil heptano	C ₈ H ₁₈	114	91,2
11,649	1,3,5-cicloheptatrieno	C ₇ H ₈	92	96,2
11,851	2,4-dimetil hexano	C ₈ H ₁₈	114	94,5
12,052	Hexametil ciclotrisiloxano	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222	82,3
12,511	1,1,4-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈	126	87,5
12,731	4,6,8-trimetil, 1-noneno	C ₁₂ H ₂₄	168	90,1
12,841	2,2,4,6,6-pentametil heptano	C ₁₂ H ₂₆	170	78,1
13,097	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	96,9
13,226	1,3-dimetil benzeno	C ₈ H ₁₀	106	93,6
13,684	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	99,2
14,087	(1-metiletil) benzeno	C ₉ H ₁₂	120	88,0
14,216	2-metil nonano	C ₁₀ H ₂₂	142	95,1
14,362	3-metil nonano	C ₁₀ H ₂₂	142	94,7
14,491	1,1,2,3-tetrametil ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	140	87,7
14,619	Propil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	95,5
14,766	1-etil, 3-metil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	97,4
14,912	1,2,4-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	96,4
15,206	1,3,5-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	94,8
15,352	4-metil decano	C ₁₁ H ₂₄	156	97,1
15,627	1-iodo-2-metilundecano	C ₁₂ H ₂₅ I	296	77,5
15,921	Butil ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	140	82,1
16,012	1-metil,3-(1-metieyil) benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	81,4
16,122	5-metil decano	C ₁₁ H ₂₄	156	88,7
16,269	1,2,4-trimetil benzeno	C ₉ H ₁₂	120	95,0
16,452	3-metil decano	C ₁₁ H ₂₄	156	92,3
16,617	1-metil, 2-propil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	91,7
16,800	1,2,3,5-tetrametil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	90,5
17,13	Benzene, (1,3,3-trimethylonyl)	C ₁₈ H ₃₀	246	77,4
17,330	2-etil, 1,4-dimetil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	98,3
17,406	1-metil, 3-(metiletil) benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	98,2
17,552	4-etil, 1,2-dimetil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	96,0
17,662	1-metil indano	C ₁₀ H ₁₂	132	82,9
17,862	1-etil, 3-metil benzeno	C ₁₀ H ₁₂	132	95,2
18,212	1-metil, 2-(1-metiletil) benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	96,2
18,469	1,2,3,4-tetrametil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	98,0
18,597	1,2,4,5-tetrametil benzeno	C ₁₀ H ₁₄	134	97,9
18,799	Dietilmetil benzeno	C ₁₁ H ₁₆	148	89,0

18,872	1-metil,4-(1-metilpropil) benzeno	C ₁₁ H ₁₆	148	95,3
19,111	1-metil,4-(2-metilpropil) benzeno	C ₁₀ H ₁₂	132	85,0
19,239	1-metil,2-(2-propenil) benzeno	C ₁₀ H ₁₂	132	95,3
20,688	2,3-dihidro-4,7-dimetil IH-indeno	C ₁₁ H ₁₄	146	82,8
21,384	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128	90,7
22,099	1-metil,4-(1-metil-2-propil) benzeno	C ₁₁ H ₁₄	146	90,7
22,484	2,3-dihidro-4,6-dimetil IH-indeno	C ₁₁ H ₁₄	146	88,5
23,804	2,9-dimetil undecano	C ₁₃ H ₂₈	184	88,7
24,116	2,6,10-trimetil decano	C ₁₅ H ₃₂	212	94,8
24,648	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	198	95,6
26,041	2-metil,5-propil nonano	C ₁₃ H ₂₈	184	89,6
27,618	2-(2-etoxietoxi) etanol	C ₆ H ₁₄ O ₃	134	75,3
29,470	1,4,7,10,13,16-hexaoxacilooctadecano	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	264	81,9

Anexo 8: Compostos identificados na amostra tratada pelo biofiltro – 22/11/2006

TR (min)	Nome do composto	Fórmula	PM	% Prob.
6,350	Acetato de 2-propenila	C ₅ H ₈ O	100	85,3
6,589	2-metil,2-buteno	C ₅ H ₁₀	70	85,9
11,557	Tolueno	C ₇ H ₈	92	93,9
11,979	Hexametil ciclotrisiloxano	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222	97,0
13,024	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	97,9
13,152	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	98,1
13,739	2-etoxietil acetato	C ₆ H ₆ O	94	98,0
21,018	Fenol	C ₆ H ₆ O	94	98,0
22,301	Isotriocianato ciclohexano	C ₇ H ₁₁ N ₅	141	89,3
23,364	1,4,7,10,13,16-hexaoxacilooctadecano	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	264	87,1
24,574	1-(2-metilpropil), 2-propanol	C ₇ H ₁₆ O	132	80,5
25,106	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	198	94,7
25,784	2,5,8,11,14-pentaoxi-hexadecan-16-ol	C ₁₁ H ₂₄ O ₆	252	92,4
26,004	Trietileno glicol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150	89,0
27,416	2-[2-[2-metoxietoxi]etoxi] etanol	C ₇ H ₁₆ O ₄	164	77,6
29,488	2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi] etanol	C ₇ H ₁₆ O ₄	164	79,5

Anexo 9: Resultado da análise físico-química da turfa.



GOVERNO DO ESTADO DE SANTA CATARINA
SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DESENVOLVIMENTO RURAL
COMPANHIA INTEGRADA DE DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA
Laboratório Físico Químico e Biológico



LAUDO DE ANÁLISE	
SOLO	
Nº 4920/2006	
Interessado.....:	DANIELA ANDRADE
Município interessado:	FLORIANOPOLIS
Remetente.....:	EM MAOS
Localidade.....:	FLORIANOPOLIS
Município remetente..:	FLORIANOPOLIS
Endereço remetente ..:	BECO DA LUA N. 136
Material.....:	solos
Recebimento.....:	04/08/06



Determinação	8020/01		Res	Ref	Res	Ref	Res	Ref	Unidade
	Res	Ref							
Textura	13.00	Classe 4							% Argila
pH	5.50	Medio							
Índice SMP	5.50								
Fósforo	2.20	Muito Baixo							ppm
Potássio	33.00								ppm
Mat.Orgânica	4.50	Médio							%(m/v)
Alumínio	0.00								cmolc/l
Cálcio	23.90	Alto							cmolc/l
Magnésio	6.70	Alto							cmolc/l
Sódio	53.00								ppm
H + Al	7.74								cmolc/l
pH CaCl2	5.20	Média							
Soma Bases-S	30.92	Alta							cmolc/l
CTC	38.66	Alta							cmolc/l
Saturação Bases-V	79.98	Alta							%

Obs: Interpretação conforme recomendações de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, SBGS - Núcleo Regional Sul / EMBRAPA-CNPT, 2004.

Para as determinações pH, CaCl2, S, CTC, V, cfe. Boletim Técnico n. 31 - Emater/Paraná.

FLORIANOPOLIS, 5 de setembro de 2006

Clovis Goulart de Bem
Responsável pela análise
CRQ-13-17100011