



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0600638-8 B1



(22) Data do Depósito: 03/02/2006

(45) Data de Concessão: 06/09/2016

(54) Título: MÉTODO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR GASOLINA UTILIZANDO BIORREATOR.

(51) Int.Cl.: C02F 3/34; C02F 3/28; C02F 101/32

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP. FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO - FAPESP

(72) Inventor(es): MARCELO ZAIAT, EUGENIO FORESTI, MARIA BERNADETE AMANCIO VARESCHE, IVANA RIBEIRO DE NARDI, ROGERS RIBEIRO, BRUNA SOARES FERNANDES, DALVA APARECIDA DE SOUZA, EDUARDO BOSCO MATTOS CATTONY, VALQUIRIA RIBEIRO DE GUSMÃO

**MÉTODO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR
GASOLINA UTILIZANDO BIORREATOR**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um método para o tratamento de águas contaminadas com gasolina em função de vazamentos e/ou derramamentos accidentais. O método compreende a remoção por via biológica dos contaminantes benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto, meta e para), além de etanol presente como aditivo na gasolina. A remoção destes compostos se dá por meio da ação de microrganismos anaeróbios dispostos dentro de uma unidade reacional, ou biorreator, preenchida com meio de suporte inerte para a garantia de manutenção dos microrganismos no sistema por meio de aderência física. Os compostos orgânicos são efetivamente removidos do meio líquido, sendo convertidos em gases metano e dióxido de carbono.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Compostos aromáticos exercem um papel importante dentro de um contexto de desenvolvimento industrial moderno, como por exemplo, na forma de combustíveis, solventes, matéria-prima para a Química Fina, tintas, produtos agroindustriais, solventes, etc. Em razão do crescente uso de tais derivados de hidrocarbonetos, é bastante comum encontrá-los dentre os principais responsáveis pela contaminação de cursos d'água e reservas naturais de água, comumente chamadas de aquíferos. Compostos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - comumente chamados de BTEX - são encontrados em teores expressivos em reservas de água da superfície e do subsolo.

[003] Os BTEX são frequentemente encontrados em

produtos derivados do petróleo, como óleo diesel, óleo cru, lubrificantes e gasolina. O benzeno é utilizado na produção de materiais sintéticos como borrachas, plásticos, Nylon®, além de inseticidas e tintas. O tolueno é utilizado como solvente de tintas, resinas, colas e óleos. O etilbenzeno principalmente é empregado na produção de estireno. Os xilenos por sua vez são utilizados como solventes em borrachas e em curtumes nos processos de tingimento de couro.

[004] A contaminação com os BTEX se dá principalmente por meio de vazamentos de tubulações e tanques de armazenagem subterrâneos, pela disposição imprópria de resíduos, lixiviação em aterros sanitários e por acidentes que ocasionam o derramamento de combustíveis.

[005] No Brasil, a gasolina possui uma quantidade significativa de BTEX em que 45% v/v compreendem compostos aromáticos e 20% v/v compreendem etanol como aditivo à gasolina. O etanol aumenta a solubilidade e a migração dos BTEX nos aquíferos, nas situações de contaminação acima apresentadas e o seu uso como substrato preferencial pelas bactérias degradadoras encontradas no solo acaba tornando a degradação aeróbica dos BTEX impraticável no meio ambiente.

[006] Compostos aromáticos contidos nos combustíveis são altamente poluentes, em particular, devido à sua alta toxicidade, solubilidade em água, além de alguns casos terem sido considerados comprovadamente carcinogênicos.

[007] Quanto à solubilidade dos BTEX em água, deve ser ressaltado que enquanto na gasolina pura o teor respectivo é de cerca de 50% de compostos alifáticos e 50% de compostos aromáticos em massa, a fração solúvel em água

chega a 87%–95%.

[008] Em virtude das características da gasolina utilizada no Brasil a qual possui de 20% a 24% de etanol em massa na sua composição, o impacto ambiental causado por vazamentos torna-se ainda maior, pois o etanol potencializa a migração dos BTEX no aquífero, aumentando a solubilidade devido ao efeito da co-solvência. Outra consequência da presença do etanol na gasolina, conforme assinalado anteriormente, é devido ao consumo preferencial do etanol pelos microrganismos do solo, provocando assim o esgotamento do oxigênio e fazendo com que a degradação dos BTEX se dê exclusivamente por via anaeróbia.

[009] Muitos estudos sobre a degradação biológica de contaminantes têm sido desenvolvidos ao longo de recentes anos; particularmente, o tratamento anaeróbio de águas contaminadas teve inicio nos anos 80 com estudos de base sobre a degradação dos BTEX, considerados essenciais para uma melhor compreensão do processo antes de ser empregada uma abordagem de maior cunho tecnológico. No processo antes referido seria empregado um consórcio microbiano fermentativo ou acetogênico que transformaria inicialmente os BTEX em precursores de metano, tal como acetato e hidrogênio que são então convertidos em produtos finais por meio de uma via metanogênica.

[010] O passo seguinte compreendeu o desenvolvimento de biorreatores para o tratamento de águas contaminadas; os biorreatores então projetados para o tratamento de águas superficiais foram posteriormente adaptados para o tratamento de águas subterrâneas. O tratamento biológico dos contaminantes ou biorremediação, no caso em águas

subterrâneas requerem biorreatores com projetos específicos em observação às condições ambientais, técnicas e econômicas muito particulares; nos processos conhecidos normalmente é verificado um lento crescimento de biomassa e dificuldades na partida do processo em função de que a biorremediação no subterrâneo compreende a remoção de contaminantes em baixas concentrações. Além disso, o sistema deve operar de maneira eficiente sob condições variáveis para obter êxito na remoção de pequenas concentrações de contaminante conforme determinações estabelecidas dentro de metas regulatórias locais.

[011] Em muitos casos, a água subterrânea é bombeada para a superfície antes de ser tratada, evitando assim a migração de contaminantes.

[012] Muitos ensinamentos são conhecidos dentro da técnica de biorremediação, tal como, por exemplo, consta no documento brasileiro de patente BR9611966 o qual se refere a um biossuporte polimérico poroso para imobilização de baterias utilizadas em processos de tratamento biológico de correntes residuais aquosas em reatores de leito prensado e/ou leito fluidizado. Assim como no presente documento outras contribuições e abordagens podem ser obtidas da arte; nesse sentido também é citado como referência outro documento de patente, o BR0300831.

[013] O documento brasileiro de patente BR9402497 refere-se a um processo para tratamento biológico da água utilizando um reator biológico contendo uma cultura de microrganismos imobilizados em um material suporte granular e de acordo com as propriedades particuladas, o material é injetado no reator e o processo é realizado de modo a haver

uma autosseleção e uma autorregulação do material suporte.

[014] O documento de patente US6251657 refere-se a aparelho e a um método para biodegradação, biorremediação ou bioprocessamento anaeróbios de hidrocarbonetos dissolvidos em uma matriz aquosa tal como água de abastecimento, águas subterrâneas e lodos em que uma corrente contendo os contaminantes é admitida em um reator dentro do qual ocorre a metabolização ou a co-metabolização dos contaminantes. O biorreator opera de tal forma que o oxigênio molecular seja removido da zona de bioprocessamento do contaminante gerando uma condição propicia para um processo de desnitrificação. O processo em questão possui uma especificidade marcada para a remoção de hidrocarbonetos halogenados e baseado em um processo de desnitrificação com a adição de uma fonte de nitrogênio.

[015] O documento de patente em questão mostra ser necessária a adição de uma fonte de óxido de nitrogênio para que ocorra um processo de desnitrificação dos hidrocarbonetos no qual esses seriam metabolizados ou cometabolizados. Isso revela a dependência do processo em relação à alimentação com uma fonte de óxido de nitrogênio, o que implica uma etapa processual a mais, um custo adicional por conta da alimentação da fonte de óxido de nitrogênio e principalmente uma eficácia questionável porque sendo o processo dependente da alimentação, em um momento subsequente ao carregamento com óxido de nitrogênio haveria um máximo de conversão e posteriormente uma eficiência decrescente até o momento da falta de nitrogênio. Daí seria necessário o abastecimento constante, o que é oneroso, ou a interrupção do processo para uma

recarga, o que seria pouco produtivo.

[016] O documento de patente JP2005040649 refere-se a um método para biorremediação de águas subterrâneas em que a água contaminada é bombeada do subsolo, tratada e retornada através de um poço de contato localizado próximo à área de contaminacão e a partir do qual a água tratada irá se difundir pelo solo contaminado lavando-o; é estabelecido então um ciclo em que é retirada água com um alto grau de contaminacão e retornada com teores reduzidos. Assim haverá uma transferência de contaminantes da água de maior teor para a água de menor teor e a continuidade do ciclo faz com que haja uma remoção constante da contaminacão.

[017] O método em questão possui uma eficiênciam notável em um primeiro momento porque é capaz de proporcionar uma redução drástica dos níveis de contaminacão por meio de lavagens sucessivas do solo em que constantemente são transferidos contaminantes de uma porção de concentração maior para uma outra porção concentração menor, entretanto, há um limite para tal transferência, ou seja, a contaminacão tende a se estabilizar em um determinado nível em que a diferença de concentração seja praticamente a mesma na água afluente e na água retirada e esse equilíbrio pode ainda ser acima do tolerável; o documento japonês não esclarece se o método seria aplicável no caso das concentrações estáveis de contaminantes.

[018] O documento de patente US5626437 refere-se a um método para biorremediação *in situ* de águas subterrâneas em que é cavada uma trincheira perpendicular ao curso da água subterrânea e à jusante da área contaminada; a trincheira é

então carregada com um material inorgânico que serve de suporte para microrganismos não patogênicos que atuarão metabolicamente na degradação dos contaminantes.

[019] Apesar de ser eficiente em certos casos de contaminação de aquíferos, o método em questão torna-se economicamente inviável em casos áreas contaminadas de grandes extensões. Uma outra questão é quanto ao posicionamento das trincheiras; o fato de ser posicionada à jusante e perpendicularmente ao curso de água subterrânea garante apenas que haja contato da trincheira com água, mas não o contrário. Eventualmente algumas porções do curso da água subterrânea contaminada não entrarão em contato com o material poroso suportando os microrganismos e seguirão o curso além da trincheira. Portanto, seria necessário escavar um número de trincheiras que fosse suficiente para garantir um contato eficiente entre o microrganismo e a água contaminada, o que é inviável em áreas urbanas densamente ocupadas.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[020] Um objetivo da presente invenção compreende proporcionar um biorreator para tratamento de aquíferos contaminados com gasolina empregando um biofilme.

[021] Um outro objetivo da presente invenção compreende proporcionar um método para tratamento de aquíferos contaminados com gasolina o qual é definido em termos dos parâmetros de operação de um biorreator que emprega um biofilme no tratamento de aquíferos contaminados com gasolina.

DESCRÍÇÃO DAS FIGURAS

[022] A Figura 1 ilustra uma configuração preferida do

reator da presente invenção;

[023] A Figura 2 ilustra um gráfico de monitoramento dos parâmetros do reator através de vários períodos de operação em que DQO representa a Demanda Química por Oxigênio em mg/L e TCO a taxa de carregamento orgânico em kg de DQO/m³.dia representada por (-) e (■)- indica os valores à montante do reator e (○) - indica os valores à jusante do reator;

[024] A Figura 3 ilustra um gráfico de monitoramento dos parâmetros do reator através de vários períodos de operação em que Bz representa a concentração de benzeno mg/L e Ef a eficiência percentual do reator representada por (-) e (■)- indica os valores à montante do reator e (○) - indica os valores à jusante do reator;

[025] A Figura 4 ilustra um gráfico de monitoramento dos parâmetros do reator através de vários períodos de operação em que Tl representa a concentração de tolueno em mg/L e Ef a eficiência percentual do reator representada por (-) e (■)- indica os valores à montante do reator e (○) - indica os valores à jusante do reator; e

[026] A Figura 5 ilustra um gráfico de monitoramento dos parâmetros do reator através de vários períodos de operação em que m-Xy representa a concentração de m-xileno em mg/L e Ef a eficiência percentual do reator representada por (-) e (■)- indica os valores à montante do reator e (○) - indica os valores à jusante do reator.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[027] De acordo com um primeiro aspecto e em observação à Figura 1, o método da presente invenção utiliza um reator anaeróbio horizontal de leito fixo que compreende um leito

ou conjunto de leitos (1) horizontais dispostos lado a lado, uns sobre os outros ou com configurações variadas dependendo da disponibilidade de área ou leiaute do local, interligados por dutos (2) em que a entrada (3) fica localizada na porção superior e a saída (11) fica localizada na porção inferior.

[028] À montante ficam posicionados uns reservatórios (5) ligados a uma bomba (6) para estabelecimento e manutenção de um fluxo de entrada no reator; à jusante, além da saída podem ser posicionados equipamentos conhecidos na técnica e que venham a complementar o tratamento de descontaminação ou de reciclagem da água descontaminada em aplicações seguras tais como limpeza, caldeiraria, etc.

[029] Os dutos (7) que ligam os diversos compartimentos do reator possuem válvulas de interrupção de fluxo (8) e válvulas de coleta de amostras (9).

[030] O método da presente invenção será descrito em pormenor e sistematicamente seguindo o fluxo de entrada no reator. À jusante, é posicionado um reservatório (5) ligado a uma bomba (6) sendo intermediados por uma válvula de interrupção (4). Tanto o reservatório quanto a bomba atuam de maneira a garantir um fluxo de entrada constante, independentemente de variações externas ao sistema. A bomba eleva a água contaminada até o primeiro estágio do reator que estruturalmente é idêntico aos demais estágios. Caracteristicamente, cada estágio compreende um leito em formato tubular feito de material plástico (PVC ou fibra de vidro) disposto horizontalmente, com diâmetro variável, a depender da unidade de volume que é função da vazão de água

a ser tratada. A relação entre comprimento (L) e diâmetro do reator (D) deve ser sempre maior do que 20. Cada tubo possui uma entrada e uma saída reguladas por válvulas de interrupção (8) e na porção mediana são proporcionadas válvulas de amostragem (9) e saída de gases (10).

[031] A água contaminada escoa horizontalmente pelos dutos (2) até a última saída (11) a partir da qual a água segue para tratamentos posteriores e/ou reciclo ou descarte, etc, a depender da finalidade a ser dada para a água tratada ou de acordo com especificações regulatórias locais.

[032] Cada leito é carregado com um biofilme o qual suporta uma concentração de microrganismos anaeróbios que atuam na degradação dos BTEX contaminantes da água. De acordo com o método da presente invenção, o biofilme é determinado de acordo com cada tipo de contaminação a ser tratada.

EXEMPLO:

I-Teste em escala piloto

[033] Um reator de 50 litros de volume total foi instalado em um posto de gasolina, no qual houve vazamento de gasolina e estava em processo sistema de bombeamento da fase livre. A fase aquosa, resultante do bombeamento e contendo os BTEX dissolvidos, foi introduzida continuamente no reator durante 90 dias com vazão variando de 1,1l/h a 2,5l/h e à temperatura ambiente (25°C aproximadamente). Os resultados constam nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Remoção da concentração da matéria orgânica durante operação do RAHF

Parâmetro	Valor médio		Eficiência média *
	Afluente	Efluente	
DQO (mg.l ⁻¹) bruta	577 ± 69,1	36 ± 20,4	94 ± 3,0
DQO (mg.l ⁻¹) filtrada	552 ± 63,5	20 ± 19,2	96 ± 3,4

Tabela 2: Remoção da concentração de hidrocarbonetos durante operação do RAHF.

Parâmetro (mg.l ⁻¹)	AFLUENTE		EFLUENTE		EFICIÊNCIA Média
	Máximo	Minimo	Máximo	Minimo	
Benzeno	10,51	1,33	3,02	0,30	77,97±7,92
Tolueno	16,31	2,0	2,56	0,36	78,03±9,53
m-p-xileno	5,67	1,15	1,99	0,1	55,32±7,27
o-xileno	3,65	0,81	1,24	0,35	59,34±16,78
Etilbenzeno	2,42	0,56	0,54	0,1	79,57±28,03

II-Avaliação do desempenho de um reator de leito de filme fixo alimentado com água contendo componentes da gasolina na biorremediação de aquíferos contaminados.

[034] Foram empregados dois reatores de fluxo horizontal contendo biomassa imobilizada (HAIB) em matrizes cúbicas de poliuretana com 5mm de lado (densidade: 23kg/m³ e 95% de porosidade). Cada reator HAIB compreendeu um tubo cuja razão comprimento diâmetro (L/D) era de 20. As amostras foram tomadas em cinco pontos de amostragem dispostos ao longo do sistema, quatro dos quais estavam posicionados um do outro a uma distância de L/5 e o quinto estava posicionado a uma distância de L/20 em relação à saída.

[035] O primeiro reator foi inoculado com uma mistura de lodos tomados de esgotos de unidades de reciclagem de papel, esgotos domésticos e de abatedouros de aves. O tempo de residência (HRT) foi de 11,4 horas e a temperatura foi

mantida constante a 30 --- 1°C.

[036] Na fase de aclimatação, o reator foi alimentado com um substrato sintético contendo proteína (50%), carboidratos (40%) e lipídios (10%) para promover um desenvolvimento adequado de biomassa e adesão ao leito de empacotamento. O substrato sintético foi diariamente preparado utilizando água de abastecimento doméstico (água de torneira), extrato de carne, sacarose, amido, celulose, óleo comestível e uma solução de micronutrientes. Foi também adicionado bicarbonato de sódio à concentração de 20 mg/L. A tabela 3 apresenta a composição do substrato sintético. O sistema alcançou um aparente estado de equilíbrio depois de 10 dias de operação e foi operado durante 50 dias nessa condição. Os lipídios foram suprimidos e foi adicionado BTEX solubilizado em etanol na composição sintética.

Tabela 3: Composição do substrato sintético.

Constituinte	Percentual de DQO	Fonte	Concentração
Proteína	50	Extrato de carne	208 mg/L
Carboidratos	40	Sacarose (20%) Amido Comercial (60%) Celulose (20%)	36 mg/L; 112mg/L; 41mg/L
Lipídios	10	Óleo soja (emulsificado com três gotas de	0,056 mL/L

		detergente/L)	
Sais minerais	-	Solução de NaCl (50g/L); MgCl ₂ .6H ₂ O (1,4g/L) e CaCl ₂ .2H ₂ O (0,9g/L)	5,0 (mL/L)

[037] O reator foi operado por 65 dias, com a concentração de BTEX aumentando progressivamente de 3,0 a 7,0 mg/L até 10,0 mg/L. Após esse periodo, o reator foi alimentado por 20 dias com a solução de BTEX em etanol como única fonte de carbono.

[038] O segundo reator foi alimentado com uma mistura de gasolina comercial e água, simulando a água subterrânea de um aquífero contaminado. A gasolina foi fisico-quimicamente caracterizada utilizando a técnica de espectroscopia infravermelho (infravermelho próximo). A densidade da gasolina foi de 0,7535g/cm³ e sua composição (p/p) foi de 23,8% etanol, 0,57% benzeno, 1,90% tolueno e 1,10% m-xileno. A gasolina e a água em diferentes proporções foram misturadas em um agitador a 160rpm por 2h. Essa mistura foi deixada repousar em um funil de separação por 30 minutos, após o que a fase aquosa foi separada e utilizada como água afluente no reator HAIB. Não foram detectados etilbenzeno, o-xileno ou p-xileno nas fases aquosas das amostras.

[039] O reator foi inoculado com lodo obtido de um reator de escoamento ascendente e manta de lodo (UASB) utilizado no tratamento de águas de abatedouro de aves. O HRT foi de 20,0h e a temperatura foi mantida em 25---1°C.

[040] A fase de aclimatação aplicada foi similar à do primeiro reator. O reator foi então alimentado com uma fase aquosa diluída 10 vezes durante 30 dias. O benzeno, o tolueno e o m-xileno (BTX) tiveram concentrações de cerca de 500mg/L. Então, a concentração de BTX foi gradualmente aumentada para a concentração máxima obtida pelo processo de extração da gasolina, i.e., 40,0 mg de BTX/L (Tabela 4). A concentração de etanol foi tomada constante a 2000mg/L. Micronutrientes e macronutrientes foram adicionados à fase aquosa de acordo com a seguinte composição:

Componente	Concentração
NiSO ₄ .6H ₂ O	1,0mg/L
FeSO ₄ .7H ₂ O	5,0mg/L
FeCl ₃ .6H ₂ O	0,5mg/L
CaCl ₂ .2H ₂ O	47,5mg/L
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,08mg/L
SeO ₂	0,07mg/L
KHPO ₄	8,5mg/L
K ₂ HPO ₄	21,7mg/L
Na ₂ HPO ₄	33,4mg/L
NaHCO ₃	800mg/L
uréia	250mg/L

Tabela 4: Corrente afluente do reator HAIB que simula

um fluxo de água subterrânea contaminada.

Vol. de gasolina (mL) por vol. de água (L) no processo de extração	Razão de diluição (mL de fase aquosa/L de solução)	Demanda Química de Oxigênio (DQ O)	Concentração de Etanol (mg/L)	Concentração de BTEX (mg/L)		
				Benz. Tol. m-Xil.		
500	3,5	1000	500	<LOD*	<LOD	<LOD
45,0	250	4000	2000	2,9 +/- 0,4	2,5 +/- 0,5	0,8 +/- 0,2
22,5	500	4000	2000	4,7 +/- 0,8	4,3 +/- 0,4	1,3 +/- 0,1
11,3	1000	4000	2000	14,5 +/- 2,9	12,5 +/- 2,1	5,5 +/- 2,0

*LOD = Limite de detecção. Para o benzeno: 178µg/L; para o tolueno: 157µg/L e para o m-xileno: 132µg/L

[041] Para investigar a taxa de carregamento do reator, o tempo de residência hidráulica foi progressivamente reduzido de 20h para 8h.

[042] A Demanda Química de Oxigênio (DQO), o pH, a alcalinidade de bicarbonato (AB) e os ácidos voláteis totais (AVT) foram monitorados de acordo com os Métodos Padronizados para Exame de águas e esgotos (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th

ed. Washington DC; American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 1995). As concentrações específicas de ácidos voláteis foram determinadas em um cromatógrafo HP6869 equipado com uma coluna HP inovax de 30m X 0,25mm (diâmetro interno) X 0,25 μ m (espessura de filme). A composição do biogás foi monitorada por meio de cromatografia em coluna (Gow-Mac Porapak Q Column - 2m X 0,64 cm (1/4 de polegada) de diâmetro interno.

[043] As concentrações de BTEX foram determinadas através do método HSGC - Static Headspace Gas Chromatographic Method - A cromatografia gasosa (GC) foi realizada em um cromatógrafo HP6869 com 30m X 0,53mm (diâmetro interno)HP-1, espessura de filme de 2,65 μ m (metilsiloxano reticulado), coluna capilar de silica fundida, equipada com um sistema de detecção ionização de chama (FID). O H₂ foi utilizado como veículo. As temperaturas do Injetor e da porta de detecção estavam a respectivamente 250°C e 300°C, a temperatura do forno estava a 70°C (mantida por 3 min.), taxa de 4°C/min. A 110°C (mantida por 3 min.). Os compostos de eluição tardia foram removidos pelo aumento da temperatura a 220°C por 5 minutos. Ar sintético (300mL/min.), H₂ (30ml/min.) e N₂ (30,8mL/min.) foram ajustados como gases de preparação para um melhor funcionamento do FID. A razão de espalhamento foi de 40.

O Reator HAIB alimentado com uma solução de BTEX em etanol

[044] O reator HAIB alimentado com uma solução de BTEX em etanol se adaptou rapidamente à condição inicial(fase de aclimatação sem a adição de BTEX), necessitando de cerca de

10 dias para alcançar os parâmetros estáveis de monitoramento do efluente. Os dados de monitoramento do efluente só foram considerados após o sistema ter alcançado o regime estacionário. A Demanda Química por Oxigênio caiu de 573 +/- 34 para 41 +/- 9mg/L.

[045] Uma solução de BTEX em etanol (3,0mg/L de cada composto formador do BTEX) foi introduzido na alimentação e foi biodegradado sem qualquer período de aclimatação aparente. A DQO do efluente (31 +/- 4mg/L) mostraram um declínio discreto em relação à fase de aclimatação. O mesmo comportamento foi observado quando o reator foi alimentado com 7,0mg/L da solução de BTEX (DQO do efluente de 36mg/L). Apesar da DQO do fluxo afluente ter aumentado, os valores da DQO do efluente foram menores do que aqueles vistos na fase de aclimatação. A geração de AB e o consumo dos AVT não diferiram significativamente ao longo do período experimental. A estabilidade do processo aumentou quando as concentrações de BTEX foram aumentadas para 10,0mg/L, provavelmente em função da adaptação do reator à nova condição.

[046] A DQO do efluente cresceu até 626mg/L e os AVT, principalmente o ácido acético (478mg/L) e o ácido propiónico (45mg/L) acumularam. A medida que o pH caiu para 5,4 foi adicionado bicarbonato de sódio para controle do pH até o final da operação. O sistema recuperou sua estabilidade em 20 dias (DQO de efluente de 63 +/- 9mg/L), mostrando que a eficiência na remoção da DQO foi de 96%. Ainda assim a DQO do efluente foi duas vezes mais alta do que nas condições anteriores. A eficiência na remoção da DQO variou entre 75% e 99% ao longo do período

experimental. As concentrações de BTEX efluente foram menores do que 0,7mg/L, exceto para concentrações de BTEX afluente de 10,0mg/L. Nesse caso, as concentrações de BTEX efluentes foram cerca de 3,7 vezes maiores.

[047] Os percentuais de metano e dióxido de carbono no biogás foram de cerca de 87% e 13% respectivamente. Quando o reator foi operado com uma solução de BTEX em etanol como única fonte de carbono, o sistema atingiu uma nova condição estacionária. A DQO caiu de 1135 +/- 24 para 48 +/- 7mg/L, isto é, menor do que a condição anterior (DQO do efluente de 63 +/- 9mg/L). Entretanto, as concentrações de BTEX efluente foram maiores. As concentrações de efluente de etilbenzeno e m-xileno cresceram cerca de 40% enquanto que para o benzeno e tolueno cresceram cerca de 20%. Vale mencionar que as concentrações de BTEX afluente foram cerca de 20% maiores. Uma comparação das eficiências de remoção das concentrações de BTEX com e sem fontes externas de carbono mostraram que a remoção do benzeno foi discretamente aumentada sem a adição de substrato sintético, enquanto que outros compostos do BTEX não mostraram diferenças significativas. Proteína, carboidratos e lipídios não estimularam a degradação dos BTEX. Os bons resultados obtidos nessa fase motivaram a operação de um segundo reator.

O Reator HAIB alimentado com uma mistura de gasolina comercial e água

[048] Na fase de aclimatação, o reator com HAIB foi operado durante 60 dias com o substrato sintético. O sistema alcançou o regime estacionário em 20 dias, mostrando eficiências de remoção da DQO de cerca de 76%. A

geração de AB e a ausência dos AVT acumulados confirmou uma condição estável de operação do reator.

[049] O reator foi então alimentado com uma fase aquosa oriunda do processo de extração da gasolina contendo 1000mg da DQO/L e 500mg de etanol/L. Os parâmetros estáveis de monitoramento de efluente foram alcançados em 10 dias. As eficiências de remoção da DQO (97%) foram maiores do que na fase de aclimatação, porque o etanol - principal fonte de carbono nessa condição - é mais facilmente degradado do que as outras fontes de carbono presentes utilizadas anteriormente. A Tabela 5 mostra os valores nominais dos parâmetros de monitoramento no fluxo afluente e no fluxo efluente do reator durante esses períodos experimentais. Os dados de efluente foram considerados após o sistema ter alcançado o regime estacionário.

Tabela 5: Parâmetros físico-químicos e composição de BTEX no fluxo afluente e no fluxo efluente do reator HAB alimentado com uma mistura comercial de gasolina e água no regime estacionário.

Parâmetro	Corrente afluente			Corrente Efluente		
	Nom.	Min.	Máx.	Nom.	Min.	Máx.
Fase de Aclimatação (substrato sintético sem BTEX)						
DQO (mg/L)	463 ± 59	384	535	109 ± 24	78	154
AB (mg CaCO ₃ /L)	173 ± 21	152	216	447 ± 48	379	520
AVT (mg Ác.)	40 ± 6	34	53	32 ± 9	22	44

Acét./L)						
pH		7,0	7,7		7,6	7,8
Ease aquosa do processo de extração da gasolina (1000mg DQO/L e 500mg de etanol/L)						
Benzeno (mg/L)	<LOD					
Tolueno (mg/L)	<LOD					
m-xileno	<LOD					
DQO (mg/L)	1019 ± 864 109	864	1131	26 ± 19	12	62
AB (mg CaCO ₃ /L)	290 ± 30	264	342	647 ± 37	590	687
AVT (mg Ác. Acét./L)	43 ± 12	30	65	46 ± 11	30	59
pH		7,4	7,6		7,8	8,0

[050] Quando o reator foi alimentado com uma fase aquosa tirada do processo de extração da gasolina em que as concentrações de BTEX foram gradualmente aumentadas, o período de aclimatação foi bem rápido. Durante essa fase, a corrente afluente apresentou uma DQO de 4000mg/L, uma concentração de etanol de 2000mg/L, um AB de 450mg/CaCO₃/L, um AVT de 90mg ácido acético/L e um pH variando de 7,6 a 8,2. Com 2,9 ± 0,4mg de benzeno, 2,5 ± 0,5mg de tolueno/L e 0,8 ± 0,2 mg de m-xileno/L no fluxo afluente, as

concentrações de BTEX no efluente foram abaixo do LOD - limite de detecção e a DQO foi de 60 ± 18 mg/L. Com $4,7 \pm 0,8$ mg de benzeno, /L $43 \pm 0,4$ mg de tolueno/L e $1,3 \pm 0,1$ mg/L de m-xileno no fluxo afluente as concentrações de benzeno e tolueno no efluente foram $0,37 \pm ,015$ e $0,16 \pm 0,09$ mg/L respectivamente. A DQO no efluente foi de 45 ± 14 mg/L. As concentrações máximas de BTX no fluxo afluente, os valores nominais no efluente foram $0,56 \pm 0,42$ mg de benzeno/L e $0,22 \pm 0,28$ mg de tolueno/L e 60 ± 18 mg de DQO/L. As concentrações de m-xileno ficaram abaixo do LOD nessa fase.

[051] Após um tempo de residência (HRT) de 20 horas, houve uma redução para 8h. Um periodo de 16 horas aparentemente não afetou o desempenho do reator, que mostrou valores nominais de parâmetros de monitoramento de $0,6 \pm 0,4$ mg de benzeno/L, $0,7 \pm 0,5$ mg de tolueno/L, $0,28 \pm 0,19$ mg de m-xileno/L, e 59 ± 7 mg de DQO/L. Entretanto, uma redução no tempo de residência para 8 horas afetou o desempenho do reator, resultando em $4,0 \pm 0,9$ mg de benzeno/L, $4,6 \pm 1,0$ mg de tolueno/L, $1,8 \pm 0,6$ mg de m-xileno/L, e 313 ± 103 mg de DQO/L. Mesmo os ácidos acético e propiônico que não foram detectados anteriormente, foram encontrados em concentrações de 95 ± 56 e 35 ± 23 mg/L, respectivamente. O desempenho de remocão da DQO caiu de 95% para 70%. A Figura 2 ilustra o desempenho do reator HAIB através de vários periodos de operação. Nessas condições, o tempo de residência ótimo ficou entre 12 e 16 horas.

[052] O aumento da carga orgânica volumétrica levou a uma produção de metano e dióxido de carbono de respectivamente 2505 ± 102 mL de metano por dia e 429 ± 23

mL de CO₂/dia.

[053] As estratégias de operação adotadas mostraram claramente que as limitações na estratégia de biorremediação podem ser superadas. O êxito na estratégia se baseia nas características do empacotamento do leito para suportar a fixação e crescimento de uma biomassa; a preinoculação do reator; a adição de uma fase de aclimatação para promover o crescimento da biomassa e um aumento gradual da concentração de matéria orgânica; e o uso de um reator com um padrão hidrodinâmico similar ao fluxo pistonado (tubular ideal).

[054] Os resultados confirmaram a viabilidade do uso de reatores HAIB carregados com matrizes de espuma de poliuretana para o tratamento de águas subterrâneas e águas de abastecimento contaminadas com gasolina. As eficiências de remoção de matéria orgânica variam de 96% a 99% e as eficiências de remoção de BTEX variam de 75% a 99% foram alcançadas dentro de um tempo de residência de cerca de 12 horas. Dentro de tais condições, a operação do reator ocorreu de maneira muito estável e os valores dos parâmetros de monitoramento indicaram geração de AB, nenhuma acumulação de AVT, pH dentro de uma faixa aceitável e a produção de metano.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR **GASOLINA** utilizando biorreator de leito fixo (1) carregado com um biofilme formado por matrizes cúbicas de poliuretana como suporte contendo biomassa de microrganismos anaeróbios imobilizada e interligado por dutos (2) com entrada (3) na porção superior e saída na porção inferior, sendo a amostra contaminada disposta no reservatório (5) ligado a uma bomba (6) que eleva a água contaminada até o primeiro leito (1) do reator, a qual escoa horizontalmente pelo dutos (2) até a última saída (11) sendo intermediados por uma válvula de interrupção (4), caracterizado pelo fato de o reator conter o referido biofilme com a biomassa com os microrganismos que atuam na degradação dos BTEX contaminantes da água, sob os seguintes parâmetros de operação:

- Uma corrente afluente com uma DQO de 4000mg/L, uma concentração de etanol de 2000mg/L, um AB de 450mg/CaCO₃/L, um AVT de 90mg ácido acético/L e um pH variando de 7,6 a 8,2;
- Uma corrente afluente com teores de 2,9 ± 0,4mg a 4,7 ± 0,8 de benzeno/L, de 2,5 ± 0,5mg a 43 ± 0,4mg de tolueno/L e de 0,8 ± 0,2 mg a 1,3 ± 0,1mg/L de m-xileno/L e DQO de 60 ± 18 mg/L;
- Uma corrente efluente com concentrações de benzeno e tolueno de cerca de 0,37 ± ,015 e 0,16 ± 0,09mg/L respectivamente e uma DQO de 45 ± 14 mg/L;
- Tempo de residência entre 12 e 16 horas;

Eficiência de remoção de matéria orgânica variando entre 96% e 99%; e

- Eficiência de remoção de BTEX variando de 75% a 99%.

2- **Método**, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado por serem os valores nominais no efluente de respectivamente $0,56 \pm 0,42$ mg de benzeno/L, $0,22 \pm 0,28$ mg de tolueno/L e 60 ± 18 mg de DQO/L para as concentrações máximas de BTX no fluxo afluente.

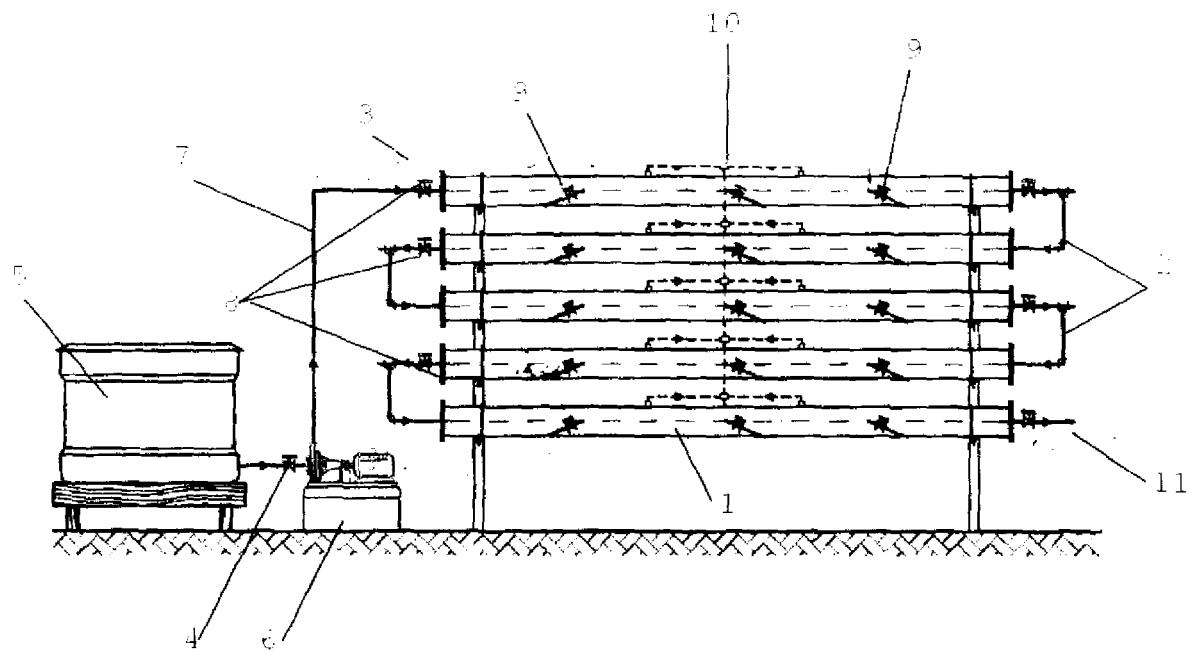
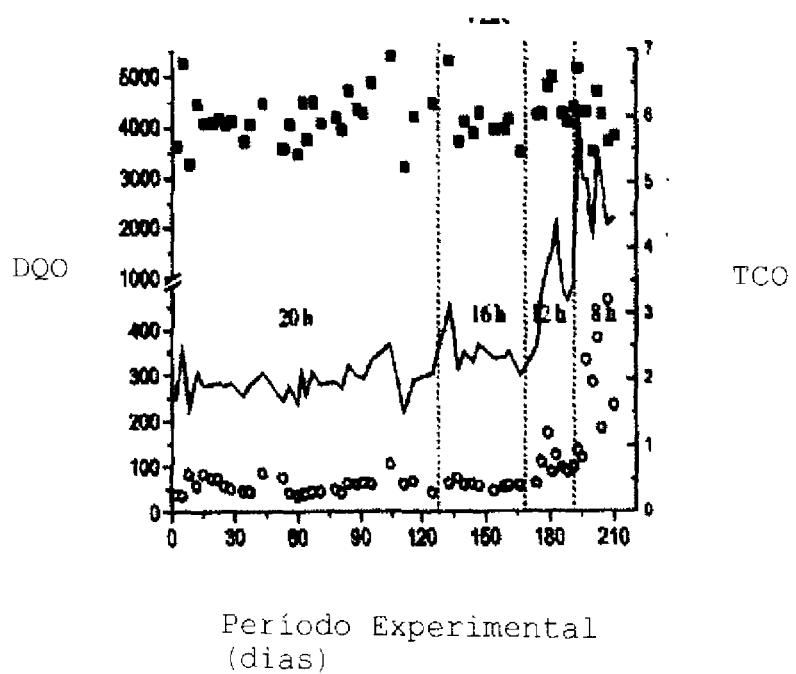


Fig. 1



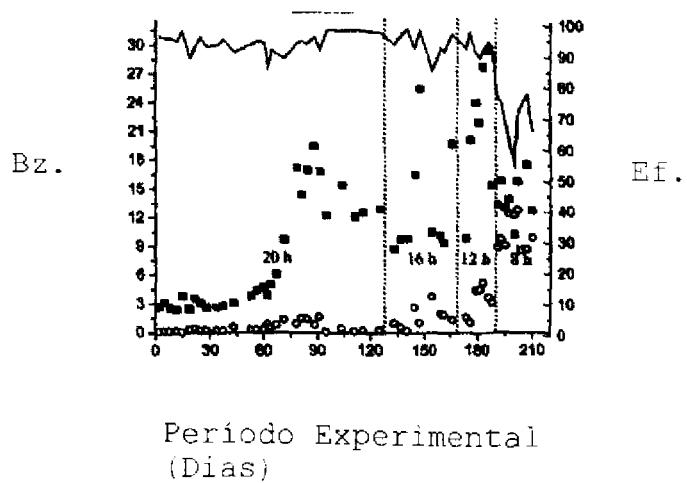


Fig. 3

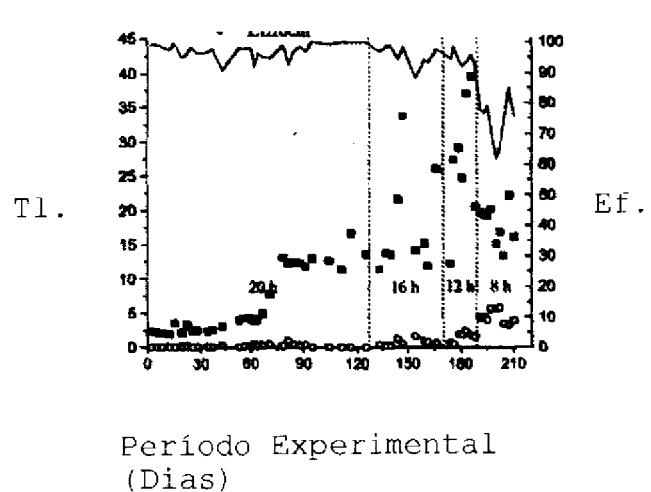


Fig. 4

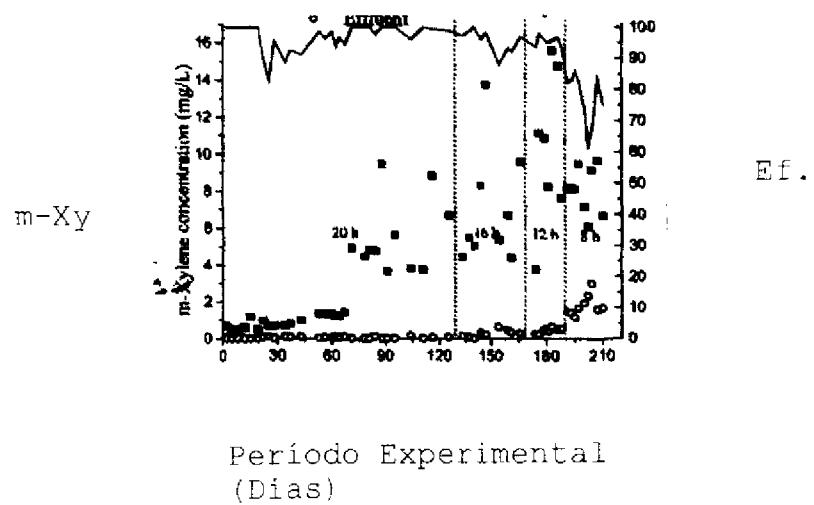


Fig. 5