

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Faculdade de Engenharia

Bruno Martins Peixoto

Ozonização e efeito do *air stripping* no tratamento de água subterrânea contaminada por gasolina aditivada

Bruno Martins Peixoto

Ozonização e efeito do *air stripping* no tratamento de água subterrânea contaminada por gasolina aditivada

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Área de concentração: Controle de Efluentes Líquidos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Marcia Marques Gomes

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

P377 Peixoto, Bruno Martins.

Ozonização e efeito do air stripping no tratamento de água subterrânea contaminada por gasolina aditivada / Bruno Martins Peixoto. – 2017.

77f.

Assinatura

Orientador: Marcia Marques Gomes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental. 2. Água subterrânea - Purificação - Dissertações. 3. Água - Poluição - Dissertações. 4. Combustíveis - Poluição das águas - Dissertações. I. Gomes, Marcia Marques. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 556.388

Data

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta tese, desde que citada a fonte.

Bruno Martins Peixoto

Ozonização e efeito do *air stripping* no tratamento de água subterrânea contaminada por gasolina aditivada

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Área de concentração: Controle de Efluentes Líquidos.

Aprovada em 16 de março de 2017. Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Marcia Marques Gomes (Orientadora)

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Gandhi Giordano

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof.^a Dra. Fabiana Valéria da Fonseca

Escola de Química - UFRJ

Rio de Janeiro

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pelo dom da vida, pelas oportunidades e pela força que me mantém seguindo em frente e conquistando meus objetivos.

A minha orientadora, Prof. Márcia, pela oportunidade, conselhos e por todos os ensinamentos transmitidos, que contribuíram muito para minha vida acadêmica, profissional e pessoal.

A todos do LABIFI (Alexandre, André, Deivisson, Rodrigo, Janaina, Beatriz, Maira e Fred) pela amizade, coleguismo e paciência, em especial a Alexandre, Deivisson e Rodrigo, a quem tantas vezes incomodei com minhas dúvidas.

A minha avó Vanir que sempre deu o seu máximo para proporcionar a sua família um futuro melhor. Sem ela, eu não teria chegado onde estou.

A minha mãe e meu irmão, que compreendem minha ausência nos momentos de dedicação às atividades acadêmicas e profissionais.

A minha amada Juliana Pimenta, por ter sido o meu porto seguro, a minha melhor amiga e o meu apoio em todos os momentos. Por ter compreendido minha ausência nas horas dedicadas ao mestrado e por nunca me deixar desistir.

A todos os amigos e familiares que compartilharam da minha caminhada e aqueles que mesmo distantes torceram por mim.

RESUMO

PEIXOTO, Bruno Martins. Ozonização e efeito do air stripping no tratamento de água subterrânea contaminada por gasolina aditivada. 2017. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Pouco se sabe a respeito do efeito dos aditivos presentes nos combustíveis, tanto do ponto de vista de riscos sobre a saúde ambiental quanto de eventual interferência na remediação de águas contaminadas. Com o objetivo investigar uma opção tecnológica eficaz e de fácil operação, com uso mínimo de reagentes químicos, o presente trabalho conduziu ensaios de tratabilidade por processo oxidativo avançado utilizando ozônio para tratar água subterrânea contaminada artificialmente por gasolina aditivada com DQO inicial de 5000 mgO₂/L (Etapa I) e 1000 mgO₂/L (Etapas II e III). Os experimentos foram realizados em reatores de semi-batelada, com recirculação da água contaminada (pH em torno de 7,0), bomba peristáltica, e injeção de gás ozônio na coluna líquida, em contracorrente. O desenho experimental baseou-se na metodologia de planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central (DCC) utilizando-se como variáveis independentes (i) concentração de ozônio na corrente gasosa injetada ([O₃]) com níveis variando entre 10 e 90 g/Nm³ (Etapa I), 10 e 80 g/Nm³ (Etapa II) e; (ii) dose de ozônio relacionada à DQO inicial (O₃/DQO), cujos níveis variaram de 0,01 a 0,1 (Etapa I) e de 0,1 a 1,0 (Etapa II). Na Etapa I (DQO inicial 5000 mgO₂/L), a maior redução obtida de DQO foi de 8,1% no ensaio com a menor concentração de ozônio [O₃] e maior dose O₃/DQO. Na Etapa II (DQO inicial 1000 mgO₂/L), foi atingida redução de 42,2% de DQO também com a menor concentração de ozônio [O₃] e a maior dose O₃/DQO. Os resultados das Etapas I e II indicam que as maiores reduções de DQO são atingidas quando fornecidas baixas concentrações de ozônio na corrente gasosa e altas doses de ozônio em relação à DQO inicial. Visando avaliar as parcelas de DQO, BTEX e TPH-GRO (total petroleum hydrocarbon-gasoline range organics) removidas somente pela injeção de ar no sistema, ou seja, sem a presença de agente oxidante, foi realizado ensaio de air stripping (Etapa III), que resultou na redução de DQO, BTEX e TPH-GRO, respectivamente, de 6,7%, 26,4% e 26,3% em 5 min, 8,4%, 96,0% e 95,9% em 49 min, 8,7%, 99,8% e 99,6% em 200 min. Os resultados indicaram que a injeção de ar no sistema, sem presença de agente oxidante promove ligeira redução da DQO mas expressiva remoção de BTEX e TPH-GRO a partir de 49 min. Os resultados indicam ainda que a recalcitrância ao tratamento refletida pelas baixas reduções de DQO está associada à presença de aditivos na gasolina e não aos compostos-alvo (BTEX e TPH-GRO), indicando serem os aditivos, os compostos que permanecem na matriz aquosa, mesmo após remoção quase que completa dos hidrocarbonetos de petróleo.

Palavras-chave: Água subterrânea contaminada; Gasolina aditivada; DQO; BTEX; TPH-GRO; Ozônio, Air stripping.

ABSTRACT

PEIXOTO, Bruno Martins. Ozone and effect of air stripping in the treatment of groundwater contaminated by gasoline with additives. 2017. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Very little is known about the effect of additives found in fuels regarding the environmental impacts and constraints to the remediation of contaminated waters. With the purpose of investigating a possible technological alternative for the treatment of groundwater contaminated with gasoline with additives, easy to operate. using as little chemicals as possible, the present investigation carried out treatability assays with ozone to treat groundwater spiked with gasoline containing additives with initial COD of 5000 mgO₂/L (Phase I) and 1000 mgO₂/L (Phases II and III). The experiments were conducted in a semi-batch reactor with recirculation of peristaltic pump and ozone gas contaminated groundwater, injection countercurrent in the liquid column. The experimental design was based on factorial planning using as independent variables the (i) ozone concentration in the gas ([O₃]) varying from 10 to 90 g/Nm³ (Phase I) and from 10 to 80 g/Nm³ (Phase II); (ii) ozone initial DQO ratio (O₃/DQO) varying from 0.01 to 0.1 (Phase I) and from 0.1 to 1.0 (Phase II). Initially the efficiency of each treatment was evaluated according to the COD reduction. In Phase I (initial COD 5000 mgO₂/L), the best COD reduction achieved was only 8.1% when the lowest ozone concentration [O₃] and the highest ratio O₃/DQO were applied. In Phase II (initial COD 1000 mgO₂/L), the best COD reduction was 42.2% also obtained with the lowest ozone concentration [O₃] and the highest ratio O₃/DQO applied. In order to assess the percentage of COD, monoaromatic hydrocarbons BTEX and TPH-GRO (total petroleum hydrocarbon-gasoline range organics) removed by air stripping only (absence of oxidant agent ozone), an assay with air injection (Phase III) was carried out, which resulted in reduction of DQO, BTEX e TPH-GRO respectively in 6.7%, 26.4% and 26.3% in 5 min, 8.4%, 96.0% and 95.9% in 49 min and 8.7%, 99.8% and 99.6% in 200 min. The results of Phase III suggested that air stripping only promote slight reduction of COD but high reduction of BTEX and TPH-GRO after 49 min. The results also indicated that recalcitrance to the treatment reflected by low reductions of COD is related to the presence of additives in the gasoline and not to the target compounds (petroleum hydrocarbons), suggesting the additives remain in the aqueous matrix, even after almost complete removal of BTEX and TPH-GRO.

Keywords: Contaminated groundwater; Gasoline with additives; COD; BTEX; TPH-GRO; Ozone; Air stripping.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	8
1.	OBJETIVOS	10
1.1	Objetivo Geral	10
1.2	Objetivos Específicos	10
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	Água Subterrânea	11
2.2	Áreas Contaminadas	11
2.2.1	Cenário Atual	12
2.2.2	Legislação Federal	16
2.2.3	Legislação Estadual do Rio de Janeiro	17
2.2.4	Normas Técnicas	19
2.3	Gasolina Automotiva Aditivada	23
2.4	Hidrocarbonetos	26
2.4.1	BTEX	26
2.4.2	Toxicidade dos BTEX	28
2.4.2.1	Benzeno	28
2.4.2.2	Tolueno	29
2.4.2.3	Etilbenzeno	29
2.4.2.4	Xilenos	30
2.4.3	Volatilização dos BTEX	31
2.5	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	31
2.6	Ozônio (O ₃)	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Origem da água subterrânea	38
3.2	Contaminação da água subterrânea	38
3.3	Metodologia Analítica	40
3.3.1	Demanda Química de Oxigênio	40
3.3.2	Condutividade	40
3.3.3	pH	41
3.3.4	Alcalinidade	41
3.3.5	Dureza Total	41

3.3.6	Cloreto (Cl ⁻)	41
3.3.7	BTEX	42
3.3.8	TPH-GRO	42
3.4	Sistema de Ozonização	42
3.5	Procedimento	45
3.6	Desenho experimental	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Etapa I – Ozonização (DQO inicial ≈ 5000 mgO₂/L)	49
4.2	Etapa II – Ozonização (DQO inicial ≈ 1000 mgO₂/L)	55
4.3	Etapa III - <i>Air Stripping</i> (DQO inicial ≈ 1000 mgO₂/L)	60
5	CONCLUSÕES	66
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
	REFERÊNCIAS	69

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a preocupação com a disponibilidade de água em todo o planeta vem crescendo, devido ao aumento da demanda ocasionado pelo crescimento populacional, industrial e econômico (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2002). Em 2015, de acordo com a Agência Nacional das Águas (ANA), em função, principalmente, da falta de chuvas, a região Sudeste do Brasil enfrentou uma grave crise hídrica, quando diversos reservatórios, tais como o Paraibuna, Santa Branca, Jaguari e Cantareira atingiram o volume morto. A escassez de água em algumas localidades já impulsiona grandes investimentos em soluções para distribuição, a exemplo das obras de transposição do Rio São Francisco na região nordeste do Brasil.

Frente à crescente demanda dos recursos hídricos, a exploração das águas subterrâneas é uma alternativa bastante atraente para abastecimento, em virtude da sua abundância, qualidade e relativo baixo custo de captação, principalmente considerando-se a condição inadequada de qualidade das águas superficiais associada ao elevado custo do tratamento dessas águas para os diversos usos e a escassez verificada em algumas regiões. Assim, o recurso hídrico subterrâneo vem se tornando estratégico para desenvolvimento econômico da sociedade, devendo, portanto ser protegido contra a poluição (CETESB, 2016).

Durante o último século, o desenvolvimento das atividades industriais, sabidamente potencialmente poluidora em sua grande maioria, sem o devido cuidado ambiental, em função do desconhecimento ou desrespeito à procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ou ainda devido à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias primas e produtos, ocasionou a contaminação dos solos e das águas subterrâneas em diversas áreas em todo mundo (INEA, 2013; CETESB, 2015).

A disposição inadequada, os derrames acidentais e vazamentos de petróleo e de combustíveis derivados são os principais fatores de contaminação das águas subterrâneas, podendo causar efeitos adversos sobre a saúde humana e do ambiente. Neste contexto, cabe ao Estado legislar, controlar e fomentar a recuperação das áreas contaminadas. Dentre os métodos não convencionais de

remoção de contaminantes em águas subterrâneas, diversos pesquisadores vem desenvolvendo e aperfeiçoando a aplicação de processos oxidativos avançados.

De acordo com publicações dos órgãos ambientais dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais, os postos de combustíveis representam mais de 50% de todas as áreas contaminadas nesses estados. Em relação às técnicas de remediação, os métodos mecânicos ainda são os mais utilizados. No estado de São Paulo, em dados de 2013, de 2596 áreas que passaram ou passam por processos remediativos, 913 adotaram a técnica de bombeamento e tratamento (*pump and treat*) e 870 utilizaram a técnica de extração multifásica, ambos tratamentos físicos. No entanto, tais técnicas baseadas exclusivamente em tratamentos físicos transferem a contaminação de fase, gerando resíduos que demandam posterior tratamento.

De forma a obter soluções alternativas às técnicas convencionais de remediação de água subterrânea contaminada por hidrocarbonetos, observa-se o crescente desenvolvimento e aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), métodos capazes de degradar poluentes não-biodegradáveis e sobretudo minimizar a geração de resíduos. Tais características têm motivando pesquisadores por todo o mundo a desenvolver conhecimento e assim dominar cada vez mais estas técnicas de oxidação, buscando maior eficiência no tratamento e redução de custos em aplicações práticas.

Neste trabalho, buscou-se avaliar a possibilidade de aplicação de processos oxidativos avançados à base de ozônio (O₃) para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por gasolina aditivada e a contribuição do *air stripping* presente nesse tipo de tratamento na remoção dos compostos-alvo (hidrocarbonetos de petróleo).

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Avaliar, através da aplicação de ozonização, o tratamento de água subterrânea contaminada por gasolina aditivada com foco na redução de DQO, dos hidrocarbonetos mono aromáticos (BTEX) e dos hidrocarbonetos totais de petróleo da faixa da gasolina (TPH-GRO).

1.2 Objetivos Específicos

 Avaliar o efeito do ozônio sobre a DQO referente à presença de hidrocarbonetos de petróleo e dos compostos incluídos na gasolina aditivada;

Determinar, através de ensaios de tratabilidade em reator de semi-batelada, os níveis mais adequados para as variáveis independentes: (i) Concentração de ozônio e (ii) Dose ozônio/DQO (w/w);

- Aplicar os princípios de Desenho de Experimentos (DoE) e Otimização de Processos na busca dos melhores níveis para as variáveis independentes selecionadas;
- Avaliar a remoção de contaminantes pelo processo de volatilização (air stripping) que ocorre invariavelmente na aplicação do ozônio;
- Disponibilizar informações para o refinamento do processo de ozonização, a partir da análise das variáveis que influenciam a eficiência do tratamento;
- Verificar se a presença de aditivos na gasolina representa um fator limitante para o tratamento por ozônio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Água Subterrânea

A preocupação com o meio ambiente vem crescendo a cada ano, em particular com a água devido ao aumento da demanda ocasionado pelo aumento populacional, crescimento industrial e econômico (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2002).

Em 2015, de acordo com a Agência Nacional das Águas (ANA), em função, principalmente, da falta de chuvas, a região Sudeste do Brasil enfrentou uma grave crise hídrica, quando diversos reservatórios, tais como o Paraibuna, Santa Branca, Jaguari e Cantareira atingiram o volume morto.

Frente à crescente demanda dos recursos hídricos, a exploração das águas subterrâneas é uma alternativa bastante atraente para abastecimento, em virtude da sua abundância, qualidade e relativo baixo custo de captação, principalmente considerando-se a condição inadequada de qualidade das águas superficiais associada ao elevado custo do tratamento dessas águas para os diversos usos e a escassez verificada em algumas regiões. Assim, o recurso hídrico subterrâneo vem se tornando estratégico para desenvolvimento econômico da sociedade, devendo, portanto ser protegido contra a poluição (CETESB, 2016).

2.2 Áreas Contaminadas

Uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que ali foram depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural (CETESB, 2001).

2.2.1 Cenário Atual

base nas determinações da Resolução CONAMA nº 420, que órgãos ambientais competentes deem publicidade às que os informações sobre áreas contaminadas identificadas suas características, os órgãos ambientais estaduais passaram a publicar listas de suas áreas contaminadas, apresentando diversas informações, tais como: localização, ações já adotadas e tipo de contaminação. O Estado de São Paulo, através da CETESB, pioneira neste aspecto, publica desde maio de 2002, o cadastro das áreas contaminadas no estado. A relação, que foi divulgada pela primeira vez apresentando apenas 255 áreas, conta em sua última publicação, de dezembro de 2015, com 5.375 registros, conforme pode ser observado na figura 1.

Evolução do número de áreas cadastradas (SP) 6000 5375 5148 4771 5000 4572 4131 3675 4000 Número de casos 2904 3000 2514 2272 1822 2000 1596 1336 727 1000 255 n 2005 2002 2003 2004 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015

Figura 1: Evolução no número de áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo

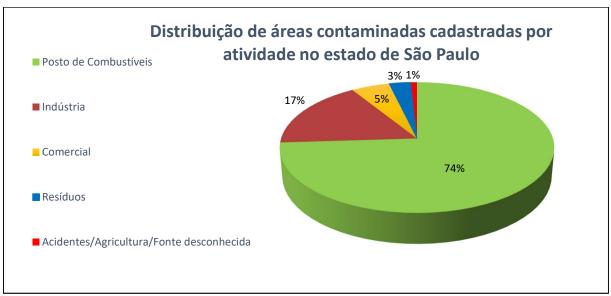
Fonte: Adaptado de CETESB, 2015.

Os postos de combustíveis destacam-se na lista de dezembro de 2015, com 3.979 registros (74% do total), seguidos das atividades industriais com 917 (17%), das atividades comerciais com 278 (5%), das instalações para destinação de

resíduos com 156 (3%) e dos casos de acidentes, agricultura e fonte de contaminação de origem desconhecida com 46 (1%), de acordo com a Figura 2.

Os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas refletem o número de áreas contaminadas pela atividade de revenda de combustíveis, destacando-se: solventes aromáticos (basicamente representados pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), metais e solventes halogenados, conforme pode ser observado na Figura 3.

Figura 2: Distribuição de áreas contaminadas cadastradas por atividade no estado de São Paulo



Fonte: Adaptado de CETESB, 2015.

No Rio de Janeiro, a primeira listagem foi publicada pelo INEA em 2013, contendo 160 áreas. Em 2014 e 2015, foi realizada uma revisão dos mesmos, totalizando 270 e 328 áreas, respectivamente. Os postos de combustíveis destacamse na lista de 2015, com 192 registros (58% do total), seguido das atividades industriais com 111 (34%), das viações de transportes com 15 (5%) e dos aterros de resíduos com 10 registros (3%), conforme observado na Figura 4.

A Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), publica desde 2007 o Inventário de Áreas Contaminadas do Estado de Minas Gerais. Contava, em sua primeira publicação, com 56 áreas. Após revisões anuais, registrou 617 no ano de 2015.

Constatações de grupos de contaminantes no estado de São Paulo radionuclídeos anilinas microbiológicos 12 Outros vapores/gases 15 **Ftalatos** Metanos 40 **Biocidas** 40 Fenóis **PCBs** Solventes aromáticos halogenados 104 Outros inorgânicos 127 Outros contaminantes 175 Solventes halogenados 400 421 Metais 910 PAHs 2283 Combustíveis automotivos Solventes aromáticos 3823 10 1000 10000 100

Figura 3: Constatações de grupos de contaminantes no estado de São Paulo

Fonte: Adaptado de CETESB, 2015.



Figura 4: Distribuição de áreas contaminadas cadastradas por atividade no estado do Rio de Janeiro

Fonte: Adaptado de INEA, 2015.

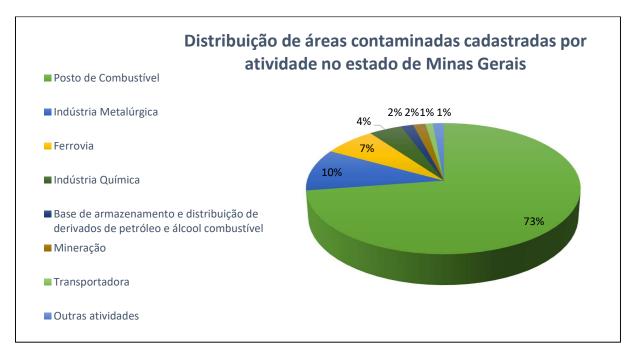
Conforme pode ser visto na tabela 1, o maior número de empreendimentos com áreas contaminadas no estado corresponde aos postos de combustíveis, incluídos o comércio varejista de combustíveis e revendedores de gasolina, álcool e diesel. A Figura 5 apresenta os percentuais relativos de atividades econômicas associadas às áreas contaminadas – cadastro FEAM e SMMA/PBH.

Tabela 1 - Número de áreas contaminadas e reabilitadas por atividade econômica associada – cadastro da FEAM e SMMA/PBH

Atividade	Nº de áreas
Posto de Combustível	448
Indústria Metalúrgica	64
Ferrovia	43
Indústria Química	27
Base de armazenamento e distribuição de derivados de petróleo e álcool combustível	10
Mineração	10
Transportadora	6
Outras atividades	9
Total	617

Fonte: Adaptado de FEAM, 2015.

Figura 5: Distribuição de áreas contaminadas cadastradas por atividade no estado de Minas Gerais – cadastro FEAM e SMMA/PBH



Fonte: Adaptado de FEAM, 2015.

De forma geral, conforme verifica-se nos cadastros de áreas contaminadas dos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, os postos de combustíveis representam, respectivamente, 74%, 58% e 73% do total de áreas contaminadas em cada estado. Este cenário justifica-se não só pela maior presença de postos de combustíveis quando comparados com as demais atividades, mas também pelo processo de licenciamento ambiental ter recebido maior foco, inicialmente, nesta atividade.

2.2.2 <u>Legislação Federal</u>

Embora o Brasil apresente uma vasta legislação ambiental, até a publicação da Resolução n° 420, pelo CONAMA, em 28 de dezembro de 2009, não havia em âmbito nacional, uma legislação específica sobre o gerenciamento de áreas contaminadas (GAC). No entanto, antes de 2009, algumas leis nacionais apresentavam instrumentos que auxiliavam no gerenciamento de áreas contaminadas, tais como:

- Lei nº 6.766/79 Parcelamento do Solo Urbano;
- Lei nº 6.938/81 Política Nacional do Meio Ambiente;
- Lei nº 9.605/98 Lei de Crimes Ambientais

Segundo Da Silva (2007), o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, elaborado em 2001, pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, com a cooperação técnica do governo da Alemanha, foi um instrumento de suma importância, já que norteou a regulamentação específica para o gerenciamento das áreas contaminadas através da publicação da Resolução CONAMA 420/09.

Esta resolução estabelece critérios e valores orientadores de qualidade do solo e da água subterrânea e incumbe aos órgãos ambientais competentes a criação de procedimentos para investigação e gestão das áreas contaminadas. Dentre os procedimentos, as seguintes etapas devem ser contempladas:

a. Identificação: etapa em que serão identificadas áreas suspeitas de contaminação com base em avaliação preliminar e, para aquelas em que houver indícios de contaminação, deve ser realizada uma investigação confirmatória (CONAMA, 2009).

- b. Diagnóstico: etapa que inclui a investigação detalhada e avaliação de risco, as expensas do responsável, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes, com objetivo de subsidiar a etapa de intervenção, após a investigação confirmatória que tenha identificado substâncias químicas em concentrações acima do valor de investigação (CONAMA, 2009).
- c. Intervenção: etapa de execução de ações de controle para a eliminação do perigo ou redução, a níveis toleráveis, dos riscos identificados na etapa de diagnóstico, bem como o monitoramento da eficácia das ações executadas, considerando o uso atual e futuro da área, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes (CONAMA, 2009).

2.2.3 Legislação Estadual do Rio de Janeiro

A legislação ambiental do Rio de Janeiro referente ao Gerenciamento de Áreas Contaminadas, assim como em muitos estados, foi iniciada para contemplar as áreas nas quais desenvolvia-se atividades de postos de serviços, conforme mencionou Rodrigues Jr. (2003), apontando os casos relacionados aos postos de serviços de abastecimento de combustíveis como os melhores gerenciados.

Em 2002, foi publicada pela FEEMA, a Diretriz DZ-1841R.0 aprovado pela Deliberação CECA/CN nº 4.138 de 12/03/2002 — Diretriz para o Licenciamento Ambiental e para a autorização do encerramento de postos de serviços que disponham de sistemas de acondicionamento ou armazenamento de combustíveis, graxas, lubrificantes e seus respectivos resíduos. A elaboração desta diretriz utilizou como principais referências o Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Aguas Subterrâneas, publicado pela CETESB em 2001, o documento Intervention Values and Target Values Soil Quality Standards, elaborado pelo Ministério de Habitação, Planejamento Espacial e Meio Ambiente da Holanda, em 1994 e a Portaria 1.469 do Ministério da Saúde — Norma de qualidade da água para consumo humano publicada em 2000. Após duas revisões anuais, foi publicado pela FEEMA a Diretriz DZ-1841 R.2 aprovada pela Deliberação CECA nº 4.498, de 03 de setembro de 2004, utilizada amplamente no Estado do Rio de Janeiro até 2013.

Em 2013 foi publicada a Norma Operacional NOP-INEA-05 – Licenciamento ambiental e encerramento de postos revendedores de combustíveis líquidos e gás

natural – que foi aprovada pela Resolução CONEMA n° 46, de 10/05/2013, revogando as disposições da DZ-1841.R-2. Nesta NOP-INEA-05 foram adotados para o Estado do Rio de Janeiro, os valores orientadores estabelecidos pela CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, com exceção dos valores de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH), que devem ser comparados com os valores fixados em 1.000 mg/kg e 600 μg/l, para solo e água subterrânea, respectivamente.

A Norma Operacional NOP-INEA-06 – Norma Operacional para Avaliação Ambiental da Qualidade do Solo e Água Subterrânea em Postos de Serviços, aprovada pela Resolução INEA Nº 122, de 28 de Julho de 2015, estabelece os critérios e procedimentos para a avaliação da qualidade do solo e água subterrânea em áreas com potencial ou suspeita de contaminação e em áreas comprovadamente contaminadas por derivados de hidrocarbonetos em postos de serviços. Ressalta-se sobretudo nesta Norma Operacional, a publicação das tabelas de referência Concentrações Máximas Aceitáveis (CMA's Comercial e Residencial), baseada na Decisão de Diretoria Nº 263/2009 da CETESB.

Cabe ressaltar ainda que até hoje não há normas e instrumentos legais estaduais, no Rio de Janeiro, destinados a outros tipos de atividades, que não os postos de combustíveis.

Por outro lado, conforme destacado por Rodrigues Jr. (2003), a utilização de Termos de Ajustamento de Conduta (TACs), firmados entre órgão ambiental, Ministério Público Federal e Estadual e as empresas privadas tem gerado bons resultados no Estado do Rio de Janeiro, com relação ao gerenciamento de áreas contaminadas.

Recentemente, a utilização desta prática foi observada no caso da contaminação ambiental provocada pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em Volta Redonda, Rio de Janeiro. Em fevereiro de 2016 o Ministério Público Federal e o Ministério Público do Estado do Rio de Janeiro (MP/RJ) obtiveram medida liminar determinando a elaboração e execução do plano de trabalho pela CSN, prevendo o gerenciamento das áreas contaminadas provenientes da disposição final de resíduos industriais em Volta Redonda.

2.2.4 Normas Técnicas

Os estudos referentes ao processo de gerenciamento ambiental de áreas contaminadas e incluídos nas etapas de Identificação e Diagnóstico, listadas na Resolução CONAMA n° 420, são normatizados pela ABNT através das normas listadas a seguir:

Identificação

- NBR 15515-1 Avaliação Preliminar
- NBR 16210 Modelo Conceitual
- NBR 15515-2 Investigação Confirmatória

Diagnóstico

- NBR 15515-3 Investigação Detalhada
- NBR 16209 Avaliação de risco a saúde humana

Como pode ser observado, a norma referente à avaliação de passivo ambiental (NBR 15515) é dividida em 3 partes, cada uma destinada a uma das etapas da avaliação. Conforme ressaltado por Oliveira (2014), estas normas não se aplicam a casos envolvendo contaminações por substâncias radioativas e contaminações em meios fraturados e aquíferos profundos confinados, as quais, em função da maior complexidade, devem ser abordadas de formas distintas.

A primeira das etapas, de Avaliação Preliminar, é normatizada pela NBR 15515-1, publicada em 2007. O objetivo desta norma foi estabelecer procedimentos mínimos para avaliação preliminar de passivo ambiental, visando a identificação de indícios de contaminação no solo e na água subterrânea. Esta etapa do estudo consiste, basicamente, na coleta de dados existentes e realização de inspeções de reconhecimento na área de interesse.

O produto final da Avaliação Preliminar é um modelo conceitual da área de interesse, no qual deverão estar listadas as áreas de interesse ambiental, classificadas de acordo com a possível presença de contaminantes, e demais informações pertinentes para o melhor entendimento de processos físico, químico e biológico, que determinam o transporte dos contaminantes a partir das fontes, através dos meios, até os receptores envolvidos. Este modelo deve ser atualizado a cada nova etapa da avaliação de passivos ambientais, inserindo os novos dados

obtidos. Em relação à classificação, as áreas podem ser qualificadas em Área com potencial de contaminação (AP), Área suspeita de contaminação (AS) e Área contaminada (AC).

De forma a contribuir para elaboração de um modelo conceitual consistente, foi publicada em agosto de 2013, a NBR 16210, que estabelece os procedimentos e conteúdos mínimos para o desenvolvimento de modelos conceituais. De acordo com esta norma NBR 16210, o modelo conceitual deve ser utilizado para integrar todas as informações da área objeto de estudo e verificar a necessidade ou não de buscar a complementação das informações disponíveis. As incertezas associadas ao modelo conceitual, que costumam ser maiores nas primeiras versões, devem ser claramente identificadas, registradas, justificadas e se possível quantificadas, de modo que esforços possam ser tomados para reduzi-las a níveis aceitáveis dentro do contexto do estudo.

Após a realização da Avaliação Preliminar, é dado prosseguimento à avaliação de passivo ambiental através da realização de uma Investigação Confirmatória, que é normatizada pela ABNT através da norma NBR 15515-2. Este estudo deve tomar como referência o modelo conceitual elaborado na Avaliação Preliminar e promover a coleta de amostras de solo e água subterrânea de forma a confirmar ou não, a presença de contaminantes nas áreas com potencial. Para isso, devem ser executadas sondagens e instalados poços de monitoramento. A partir dos resultados obtidos, o modelo conceitual deve ser atualizado e deve-se avaliar a necessidade de realização de novas etapas.

A etapa seguinte do processo de avaliação de passivos ambientais em solo e água subterrânea é a Investigação Detalhada. Uma vez identificado algum tipo de contaminação na Investigação Confirmatória, a Investigação Detalhada deverá ser realizada, acompanhada de um estudo de Avaliação de Risco, normatizado pela norma NBR 16209, que trata da Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas.

A Figura 6 apresenta o fluxograma da avaliação de passivos ambientais.

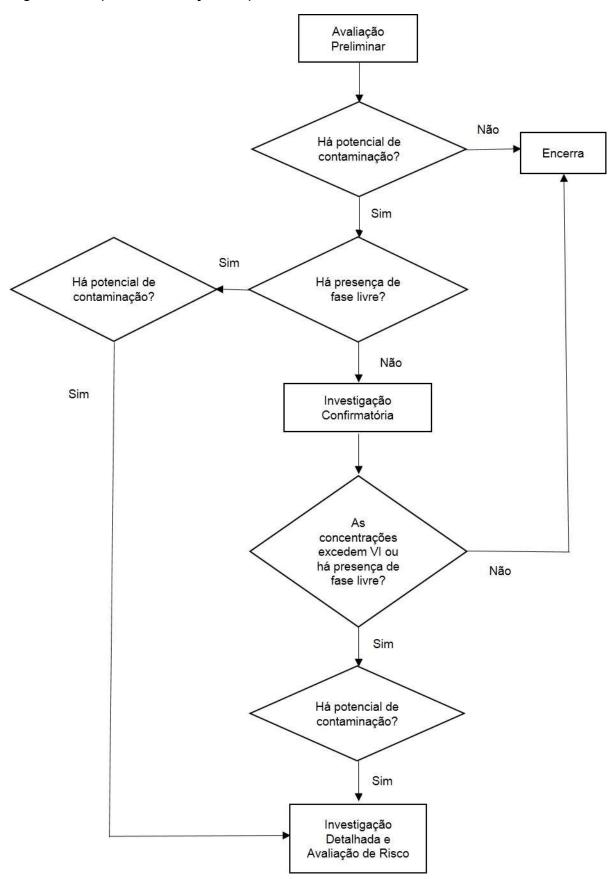


Figura 6: Etapas da avaliação de passivos ambientais

Fonte: Adaptado de ABNT, 2013.

Em relação aos objetivos principais da Investigação Detalhada, podemos citar:

- Delimitar, horizontal e vertical, as plumas de contaminação das substâncias químicas de interesse, através da comparação entre as concentrações obtidas e os valores de investigação/intervenção estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes;
- Quantificar a massa de contaminantes existentes na área e a sua partição entre solo e água subterrânea;
- Definir a dinâmica de transporte e simular prognósticos da evolução da contaminação;
- Identificar as vias de exposição e os receptores para a realização da avaliação de risco à saúde humana;
- Definir as ações necessárias para eliminação do risco.

Em relação à avaliação de risco à saúde humana, trata-se de uma etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas que visa estimar o risco à saúde associado à exposição aos compostos químicos de interesse presentes em determinada área. Uma vez identificado risco, superior ao aceitável, devem ser definidas metas que servirão de base para o processo de remediação da área.

É importante destacar que o Modelo Conceitual de Exposição (MCE), é uma síntese das informações relativas à área de estudo, no qual é possível identificar, através de texto ou figura, a localização da contaminação, o transporte e a distribuição da SQI e a sua relação à exposição dos receptores existentes, o que representa o conjunto de cenários de exposição presentes na área de interesse. A Figura 7 apresenta um exemplo de um Modelo Conceitual de Exposição.

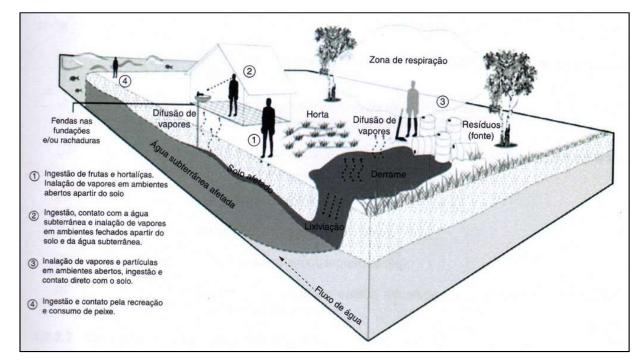


Figura 7: Modelo Conceitual de Exposição

Fonte: ABNT, 2013.

2.3 Gasolina Automotiva Aditivada

O petróleo e seus derivados são recursos básicos de energia que sustentam as atuais atividades econômicas no mundo, representando 31,1% e 39,4% da matriz energética mundial e brasileira, respectivamente, quando relacionadas às outras fontes (MME, 2016).

A gasolina é um combustível produzido por processo e/ou formulado por meio da mistura de correntes provenientes do refino de petróleo e processamento de gás natural, destinado aos veículos automotivos dotados de motores do ciclo Otto (ANP, 2011). Em 2015, de acordo com dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP), foram produzidos cerca de 26.000.000 m³ de gasolina, 21,7% do total de derivados produzidos no Brasil.

Desde 1931, a gasolina comercial brasileira recebe adição do álcool etílico anidro, que inicialmente apresentava a proporção de 5% em volume. A proporção de álcool variou ao longo dos anos de acordo com as políticas energéticas adotadas pelo governo e também com o valor do álcool no mercado internacional (SILVA et al., 2005). Desde 16 de março de 2015, o percentual obrigatório de etanol anidro

combustível na gasolina comum é de 27%, conforme Portaria N° 75, de 5 de março de 2015, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Resolução N° 1, de 4 de março de 2015, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA).

A partir da adição de álcool etílico anidro na gasolina comercial brasileira, ocorre o aumento, consequentemente, da solubilidade dos hidrocarbonetos em contato com a água, fenômeno conhecido por co-solvência.

Com o objetivo de melhorar a qualidade da gasolina quanto à redução de emissão de poluentes dos veículos automotores leves, a ANP elaborou uma especificação, estabelecida na Resolução ANP n° 38, de 9 de dezembro de 2009, que prevê uma melhoria significativa na qualidade da gasolina ofertada no país, através da redução do teor de enxofre para 50 mg/kg e a adição de aditivos detergentes/dispersantes (ANP, 2009). Podem conter ainda agentes anticongelantes e antioxidantes (PINTO et al., 2016)

Segundo Resolução ANP nº 01, de 06 de janeiro de 2014, aditivo é um produto que contém componentes ativos, com ou sem fluido carreador ou diluente, que confere aos combustíveis propriedades benéficas ou que oferece ao veículo algum tipo de benefício, destinado a ser adicionado ao combustível em concentração que não exceda a 5.000 µL/L (0,5 % v/v), enquanto combustível aditivado refere-se ao combustível automotivo contendo aditivo registrado na ANP, cuja adição tenha sido efetuada por distribuidor e identificado no posto revendedor conforme inciso IX do artigo 22 da Resolução ANP nº 41, de 5/11/2013.

Dada à importância do assunto, a aditivação total da gasolina tem sido objeto de estudo de Grupos de Trabalho coordenados pela ANP, que prevê a adição de aditivos detergentes/dispersantes à gasolina automotiva, visando manter o sistema de injeção do motor limpo, reduzindo o custo de manutenção do veículo e de emissões de poluentes (SANTOS et al., 2017)

Detergentes para combustíveis são substâncias que agem através dos grupos terminais polares, geralmente contendo nitrogênio, que aderem às superfícies metálicas, formando filmes protetores que previnem a formação de resíduos à base de carbono ou cristais de gelo (em locais onde as temperaturas ficam abaixo de 0°C) nas superfícies internas do sistema de injeção de combustível. Os dispersantes contribuem para a dispersão de partículas que entram no motor via ar, combustível ou lubrificante, prevenindo assim a formação de depósito (MEDEIROS, 2009).

Embora a gasolina comum tipo C aditivada já exista e seja comercializada no mercado nacional há muito tempo, não existe nenhum método de referência estabelecido pela ANP e na literatura, que possibilite a análise qualitativa e quantitativa dos aditivos. Isto é dificultado pelo desconhecimento da composição exata dos aditivos, já que além de serem segredos industriais, são disponibilizados sob a forma de diversos pacotes de aditivos. (SANTOS et al., 2017). Sabe-se, no entanto, que os aditivos detergentes/dispersantes são adicionados à gasolina nas distribuidoras, numa faixa de concentração de 50 a 400 mg/kg e que seu peso molecular médio é superior ao da gasolina. Além disso, a faixa de concentração dos pacotes dos diversos aditivos utilizados pelas distribuidoras não é necessariamente a mesma (SANTOS, 2012).

Em virtude do desenvolvimento de diversos métodos e registro de patentes para detectar quantitativa e qualitativamente aditivos detergentes dispersantes, pode-se conhecer alguns tipos de compostos utilizados, tais como: derivados de poliisobutileno (PIB), poliéter aminas, derivados de succinimidas (KELEMEN et al., 2003), sais de amônio quaternário (STEVENSON et al., 2011) e aminas (GRAUPNER et al., 2005). A Figura 8 apresenta a estrutura de alguns compostos utilizados como aditivos detergentes dispersantes para gasolinas.

Figura 8: Estruturas de compostos utilizados como aditivos detergentes dispersantes para gasolinas: (a) e (b) derivados de succinimida, (c) sal de amônio quaternário e (d) poliéter amina.

PIB

$$C_9H_{19}$$

OH

 C_9H_{19}

OH

Fonte: BRITO, 2014.

2.4 Hidrocarbonetos

A gasolina é constituída por centenas de substâncias químicas que pertencem a duas classes principais: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (PACHECO; SANTOS, 2001). Na classificação estrutural dos alifáticos existem quatro classes denominadas alcanos, alcenos, alcinos e cicloalcanos. Já os aromáticos são divididos em mono aromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (BAIRD; CANN, 2002).

2.4.1 BTEX

A fração solúvel da gasolina é constituída por uma mistura de hidrocarbonetos, os mono aromáticos, que referem-se ao benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, frequentemente denominados BTEX (Tabela 2), além dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fenóis e compostos heterocíclicos, contendo nitrogênio e enxofre (RODRIGUES et al., 2010).

Os hidrocarbonetos mono aromáticos, compostos voláteis arranjados em um anel aromático condensado, além de constituir parte da gasolina, também são empregados na produção de diferentes produtos. O benzeno é empregado na produção de compostos orgânicos, inseticidas, fumigantes, solventes, borrachas sintéticas, plásticos, nylon e tintas. No setor sucroalcooleiro, é utilizado para a produção do álcool anidro. O tolueno é usado na gasolina de aviação e como agente de elevação da octanagem, como matéria-prima para benzeno, fenol e caprolactama, solvente para tintas e revestimentos, gomas elásticas, resinas, borrachas, diluente e solvente para lacas a base de nitrocelulose. O etilbenzeno é utilizado como um aditivo na gasolina de aviação e pode estar presente em produtos de consumo, como tintas, plásticos e pesticidas. É também usado como intermediário na produção de estireno. O o-xileno é empregado como matéria-prima na produção de anidrido ftálico, gasolina de aviação, solvente para resinas alquílicas, laca, corantes e inseticidas. É constituinte de asfalto e nafta. O m-xileno, por sua vez, tem emprego como intermediário para corantes e sínteses orgânicas, solvente, inseticida e combustível para aviação. O p-xileno, por fim, como matériaprima para ácido tereftálico, síntese farmacêutica e na produção de inseticidas (CETESB, 2001).

Cenários de contaminações por hidrocarbonetos mono aromáticos em água subterrânea representam grande risco ambiental devido à sua elevada toxicidade para a saúde humana, podendo afetar o sistema nervoso central (ALEGRETTI; THIESEN; MACIEL, 2004; NETTO et al, 2000) e ao fato de estes compostos serem os hidrocarbonetos de maior solubilidade em água (GODARD; STREVETT, 1998), promovendo grande mobilidade subsuperficial (CORSEUIL; KAIPPER; FERNANDES, 2004; KASPRZYK-HORDERN; ANDRZEJEWSKI; NAWROCKI, 2005).

A Tabela 2 apresenta a lista dos principais propriedades que interferem na mobilidade dos compostos BTEX no meio ambiente.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos BTEX

Característica	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno
Estrutura Química		CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH ₃	CH ₃
Fórmula	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Peso Molecular (g/mol)	78,1	92,4	106,16	106,2	106,2	106,2
Solubilidade em água, 25°C (mg/L)	1780	515	158	175	198	152
Pressão de Vapor (mmHg, 20°C)	95,2	28,4	8	6,6	7	9,5
Log Kow	2,13	2,69	3,2	2,77	3,15	3,15
Constante de Henry, 25°C atm·m³·mol-1	2,29E-03	6,25E-03	5,20E-03	5,27E-03	5,20E-03	7,69E-03
Polaridade	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar
Meia vida na água (h)	240	168	99	336	336	336

Fonte: WEELINK; VAN EEKER; STAMS, 2010; LIMA, 2009; CORSEUIL; KAIPPER.; FERNANDES, 2004, KAIPPER, 2003.

2.4.2 <u>Toxicidade dos BTEX</u>

2.4.2.1 Benzeno

Todos compostos BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central (CORSEUIL et al., 1996), sendo o benzeno o mais tóxico deles.

A principal rota de exposição humana ao benzeno é o ar. A inalação de altas concentrações do composto por curto tempo pode causar sonolência, enjoo, aceleração do ritmo cardíaco, cefaleia, tremor, confusão mental e inconsciência. A ingestão de alimentos e bebidas contaminados com altos teores de benzeno pode produzir vômito, irritação no estômago, enjoo, sonolência, convulsão, aceleração do batimento cardíaco e morte. A exposição por longo prazo pode resultar em depressão da medula óssea. Estudos com animais de experimentação demonstraram que o benzeno é cancerígeno para roedores na exposição inalatória e oral, produzindo tumores malignos. Estudos epidemiológicos evidenciaram a associação entre exposição ao benzeno e desenvolvimento de leucemia mielóide aguda em trabalhadores expostos ao composto (CETESB, 2012). Além disso, de acordo com o Ministério da Saúde (2006), dados laboratoriais hematológicos mais relevantes, quanto a exposição de indivíduos ao benzeno são representados pelo aparecimento de neutropenia, leucopenia, eosinofilia, linfocitopenia, monocitopenia, macrocitose, pontilhado basófilo, pseudo Pelger e plaquetopeniade. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o benzeno no grupo 1 como cancerígeno humano (CETESB, 2012).

O limite de potabilidade para benzeno, de acordo com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, é de 5 μg/L. A Norma Operacional 06 do INEA e a Decisão de Diretoria N°263/2009 da CETESB também utilizam o valor de 5 μg/L como a concentração máxima aceitável para ingestão de água subterrânea. Dentre as concentrações máximas aceitáveis mais restritivas, em função da presença de benzeno na água subterrânea, de acordo com o cenário de exposição referente à inalação de vapores em ambientes fechados, estão os valores de 272 μg/L e 892 μg/L para os cenários residenciais e comerciais, respectivamente.

2.4.2.2 Tolueno

A principal via de exposição ao tolueno é por inalação e sua ação tóxica ocorre no sistema nervoso central (SNC). Os efeitos da exposição a baixas concentrações do composto são: fadiga, sonolência, debilidade e náusea. Esses sinais e sintomas geralmente desaparecem quando cessa a exposição. A inalação por longo prazo pode irritar as vias aéreas superiores e olhos e causar dor de garganta, tontura e cefaleia. Nos casos mais graves pode ocorrer diminuição auditiva e até surdez. Animais expostos ao composto apresentaram atraso no desenvolvimento do feto, anomalias no esqueleto, perda de peso e neurotoxicidade no desenvolvimento. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o tolueno no grupo 3 – não classificável quanto a oncogenicidade. Esta categoria comumente é usada para agentes para os quais a evidência de oncogenicidade é inadequada para o ser humano e inadequada ou limitada para animais de experimentação (CETESB, 2012).

Não há referência de limite de potabilidade para tolueno na Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde. Já em relação às concentrações máximas aceitáveis mais restritivas, de acordo com a Norma Operacional 06 do INEA e a Decisão de Diretoria N°263/2009 da CETESB, estão os valores de 170 μg/L para ingestão de água subterrânea, 443.000 μg/L e 526.000 μg/L (limite de solubilidade) para inalação de vapores em ambientes fechados residencial e comercial, respectivamente, a partir da água subterrânea.

2.4.2.3 Etilbenzeno

A principal via de exposição humana ao etilbenzeno é a inalação de vapor e/ou névoa, embora a exposição possa ocorrer por contato dérmico e ingestão. A exposição de curto prazo pode irritar os olhos, nariz e via aérea superior, e causar vermelhidão e bolhas na pele, fadiga, tontura e falta de coordenação. Na exposição prolongada pode produzir fadiga, cefaléia, irritação dos olhos e da via aérea superior. O contato dérmico repetido pode causar ressecamento e dermatite. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o etilbenzeno como possível cancerígeno humano (Grupo 2B) com base em estudos que evidenciaram

aumento na incidência de adenomas em animais expostos por via inalatória (CETESB, 2016).

O limite de potabilidade para etilbenzeno, de acordo com a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, é de 200 µg/L. A Norma Operacional 06 do INEA e a Decisão de Diretoria Nº263/2009 da CETESB também utilizam o valor de 200 µg/L como a concentração máxima aceitável para ingestão de água subterrânea. Dentre as concentrações máximas aceitáveis mais restritivas, em função da presença de etilbenzeno na água subterrânea, de acordo com o cenário de exposição referente à inalação de vapores em ambientes fechados, estão os valores de 841 µg/L e 2.730 µg/L para os cenários residencial e comercial, respectivamente.

2.4.2.4 Xilenos

A principal via de exposição humana ao xileno é a inalatória. O composto é irritante dos olhos, pele e mucosas. A inalação por curto prazo pode causar dispneia, irritação dos olhos e garganta, vômito, desconforto gástrico, entre outros sinais e sintomas. Trabalhadores que inalaram misturas de xilenos por longos períodos apresentaram narcose, irritação do trato respiratório e edema pulmonar. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os xilenos no grupo 3 - não classificável quanto a oncogenicidade (CETESB, 2012).

O limite de potabilidade para xilenos, de acordo com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, é de 300 μg/L. A Norma Operacional 06 do INEA e a Decisão de Diretoria Nº263/2009 da CETESB também utilizam o valor de 300 μg/L como a concentração máxima aceitável para ingestão de água subterrânea. Dentre as concentrações máximas aceitáveis mais restritivas, em função da presença de xilenos na água subterrânea, de acordo com o cenário de exposição referente à inalação de vapores em ambientes fechados, estão os valores de 8.160 μg/L e 22.200 μg/L para cenários residenciais e comerciais, respectivamente.

2.4.3 Volatilização dos BTEX

Os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são considerados compostos orgânicos voláteis (VOC).

Vários são os fatores que interferem na volatilidade de um composto presente numa mistura química. Dentre eles, os principais são suas características físico-químicas, como a pressão de vapor e a constante da Lei de Henry (USEPA, 1997).

A pressão de vapor de um composto é a medida de sua tendência à evaporação, ou, mais precisamente, é a pressão que o vapor exerce quando em equilíbrio com suas formas puras, líquida ou sólida. De maneira geral, quanto maior a pressão de vapor de um composto, mais rapidamente ele particionará para a fase de vapor (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2016).

Já a constante da Lei de Henry (KH) mede a tendência de partição de um composto dissolvido em água para a fase de vapor. Esta constante pode ser usada para estimar a probabilidade de um constituinte dissolvido na umidade do solo ou na água subterrânea em particionar para o ar presente nos poros do solo (USEPA, 1997). A constante da Lei de Henry é geralmente expressa de forma adimensional. A USEPA (1997) define compostos orgânicos voláteis como sendo aqueles cujas constantes da Lei de Henry possuam valores maiores que 10-5 atm·m³·mol-1 (ou K_H > 4,1×10-4 a 25°C) e cujas massas moleculares sejam menores que 200 g·mol-1. Ainda segundo esta agência, compostos com tendência à volatilização são aqueles que possuem pressão de vapor maior ou igual a 10-7 mm·Hg (ou ≥1,32×10-10 atm).

Na Tabela 2 é possível observar os valores de pressão de vapor, constantes da Lei de Henry e peso molecular dos BTEX.

2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

São métodos de oxidação em fase aquosa baseados na geração de espécies altamente reativas, principalmente radical °OH, que por ser o segundo mais poderoso agente oxidante, atrás apenas do flúor, como observado na tabela 3, é capaz de degradar uma grande variedade de poluentes orgânicos de forma rápida e não-seletiva (COMNINELLIS et al., 2008; FENG et al., 2013; KLAVARIOTI;

MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; ZOU; ZHU, 2008; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010) transformando-os em produtos inertes ou até atingindo sua completa mineralização (DURÁN-MORENO et al., 2011; POLLICE et al., 2012). Entretanto, observa-se altos custos relacionados à mineralização completa, já que os subprodutos da oxidação tendem a ser mais resistentes, demandando, portanto mais energia e/ou oxidantes (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Deve-se atentar, portanto, para a realização de estudos cuidadosos em escala laboratorial e piloto previamente à aplicação dos POAs, de forma a prevenir que sejam gerados subprodutos indesejáveis mais tóxicos que os originais (SIEVERS, 2011).

Tabela 3: Potencial de oxidação dos principais oxidantes em água

Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (°OH)	2,80
Oxigênio Atômico (°O)	2,42
Ozônio (O₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Radical Peróxido (HO ₂ °)	1,70
ĺon Permanganato (MnO₄⁻)	1,67
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,50
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23

Fonte: Adaptado de DEZOTTI, 2008; PERA-TITUS, 2004

Em função do potencial altamente reativo de radicais °OH, diversos métodos de geração destes radicais tem sido estudados para oxidação química aplicada em águas contaminadas por hidrocarbonetos, geralmente utilizando irradiação na região UV (GAROMA et al., 2008), fotocatálise (DONAIRE, 2007; LAOKIAT et al., 2011; SANGKHU et al., 2012), reagente Fenton (COELHO et al., 2006; TIBURTIUS, 2008; MARCHETTI, 2009), ozônio (WALKER et. al. 2001; GAROMA et al., 2008; TALEI; MOWLA; ESMAEILZADEH, 2014) e processos combinados (SAFARZADEH-AMIRI, 2001; DAIFULLAH; MOHAMED, 2004; SILHAROVA et al., 2011; BAHMANI et al., 2014). Neste trabalho, receberá ênfase o processo oxidativo avançado utilizando ozônio (O₃).

2.6 Ozônio (O₃)

O ozônio, descoberto em 1840 por Christian Friedrich Schönbein, é um oxidante poderoso, inferior apenas ao flúor, ao radical hidroxila e o oxigênio atômico. É um gás instável e, por este motivo, deve ser gerado in situ e utilizado imediatamente (SIEVERS, 2011), além de ser considerado um oxidante de baixo efeito residual em função da instabilidade do ozônio (POPHALI et al., 2011; PREETHI et al., 2009).

Pode reagir com poluentes de duas formas: direta, em sua forma molecular; e indireta, através da geração de radicais. Quanto à reação direta, o O₃ tem menor potencial de oxidação que radical hidroxila (2,07V e 2,8V, respectivamente) e ataca seletivamente poluentes inorgânicos (*e.g.* Fe(II), Mn(II), NO₂-, H₂S-, As(III), CN-, Br-, Cl-, l-) e orgânicos (*e.g.* ligações duplas, aminas, compostos sulfurosos e aromáticos) (IKEHATA et al., 2005; LUCAS; PERES; PUMA, 2010; SIEVERS, 2011). O ozônio é apontado como excelente desinfetante (degrada membranas celulares e matéria intracelular de microrganismos), removedor de odores, de corantes e carga orgânica (PREETHI et al., 2009; WU et al., 2012), surgindo como o principal sucessor para o processo de cloração, principalmente após a descoberta do caráter cancerígeno dos THM (subprodutos gerados pelo processo de cloração) (DEZOTTI, 2008).

Normalmente, em condições ácidas (pH < 4) predomina o mecanismo de reação direta, com a oxidação dos compostos ocorrendo via ozônio molecular, enquanto que em condições básicas (pH > 10) predomina o mecanismo indireto através da decomposição do ozônio em radicais livres. Em condições neutras (pH ≈ 7), como as encontradas em águas superficiais e subterrâneas, ambos os mecanismos (direto e indireto) podem ser relevantes (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

De forma geral, a ozonização direta é relevante se as reações com os radicais forem inibidas, ou seja, se a matriz aquosa não contiver compostos que possam iniciar a reação em cadeia (promotores) ou se contiver muitos compostos que terminem a reação muito rapidamente (capturadores de radicais).

No mecanismo de oxidação direta, o ozônio molecular pode reagir de diversas maneiras. Em compostos alifáticos insaturados o ozônio molecular ataca diretamente as duplas ligações, ocasionando a quebra da ligação. Na reação com compostos aromáticos, o ozônio atua como agente eletrofílico atacando o anel

aromático do composto, causando sua abertura e a consequente geração de compostos com cadeias menores. O ozônio também pode atuar como aceptor de elétrons na oxidação de íons metálicos (GLAZE, 1987). A Figura 9 exemplifica a atuação da molécula de ozônio em alguns compostos orgânicos.

A reação indireta do O₃ envolve a geração de radicais através de um mecanismo de reações em cadeia que pode ser dividido em três etapas: iniciação (Eq.1 e 2), propagação (Eq. 3 a 11) e terminação (Eq. 12 a 14).

Figura 9: Exemplos de ataques eletrofílicos do ozônio em compostos orgânicos

$$-c = c - \xrightarrow{O_3} + \overset{\bigcirc}{O} \xrightarrow{O} - \overset{\bigcirc}{O} - \overset{\bigcirc}{C} - \overset$$

Fonte: Adaptado de GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010.

Na etapa inicial ocorre o consumo do O₃ pelos chamados "iniciadores", como por exemplo o ânion hidroxila OH⁻, dando origem a oxidantes secundários, dentre eles os radicais hidroxilas °OH. Diversas substâncias podem causar influência neste mecanismo, que devido à sua complexidade, segue descrito abaixo de forma simplificada, através das principais reações e respectivas velocidades de reação "k" (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{\circ -} + HO_2^{\circ}$$
 $k = 70M^{-1}s^{-1}$ (1)

$$HO_2^{\circ} \leftrightarrow O_2^{\circ-} + H^+$$
 pK_a = 4,8 (2)

$$O_3 + O_2^{\circ -} \rightarrow O_3^{\circ -} + O_2$$
 $k = 1.6 \times 10^9 \,\mathrm{M}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$ (3)

$$HO_3^{\circ} \leftrightarrow O_3^{\circ-} + H^+$$
 pK_a = 6,2 (4)

$$HO_3^{\circ} \rightarrow {}^{\circ}OH + O_2$$
 $k = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (5)

$$^{\circ}OH + O_3 \rightarrow HO_4^{\circ}$$
 $k = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (6)

$$HO_4^{\circ} \rightarrow O_2 + HO_2^{\circ}$$
 $k = 2.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (7)

A geração do radical hidroperoxila HO₂° na Eq. 7 permite o reinício da reação em cadeia (Eq. 1). Além disso, algumas moléculas orgânicas podem agir como agentes promotores da reação em cadeia por conterem grupos funcionais que permitem a conversão de radicais hidroxilas °OH em ânion radical superóxido O₂°-e/ou radial hidroperoxila HO₂° (Eqs. 8 a 11). Alguns exemplos são compostos fenólicos, álcoois primários e secundários e aminas primárias e secundárias (BUFFLE; GUNTEN, 2006b; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010):

$$H_2R + {}^{\circ}OH \rightarrow HR^{\circ} + H_2O$$
 (8)

$$HR^{\circ} + O_2 \rightarrow HRO_2^{\circ} \tag{9}$$

$$HRO_2^{\circ} \rightarrow R + HO_2^{\circ}$$
 (10)

$$HRO_2^{\circ} \rightarrow RO + {^{\circ}OH}$$
 (11)

Por fim, as reações de terminação ocorrem quando algumas substâncias, orgânicas ou inorgânicas, reagem com radicais °OH formando radicais que não resultam na geração de HO2°/O2°-. Estes inibidores, capturadores de radicais °OH, frequentemente denominados *scavengers*, geralmente promovem o fim da reação em cadeia e inibem a decomposição do O3. Os exemplos mais comuns são carbonatos e bicarbonatos (Eq. 12 e 13). Outro tipo de reação de terminação é a recombinação de radicais (Eq. 14).

$$^{\circ}OH + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\circ-} \quad k = 4.2 \times 10^8 \,\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$
 (12)

$$^{\circ}OH + HCO_{3}^{-} \rightarrow H_{2}O + CO_{3}^{\circ} - k = 1,5 \times 10^{7} M^{-1} s^{-1}$$
 (13)

$$^{\circ}OH + HO_{2}^{\circ} \rightarrow O_{2} + H_{2}O$$
 $k = 3.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (14)

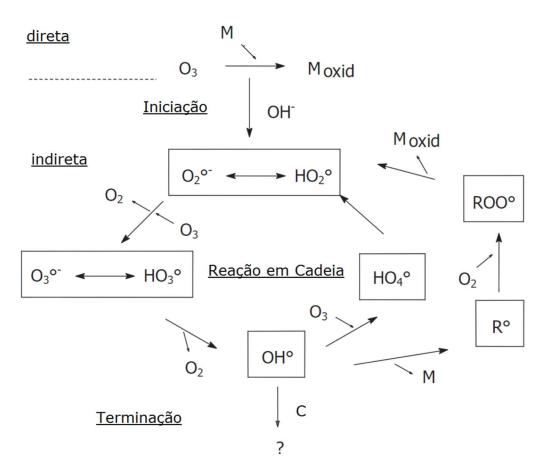
Portanto, o balanço molar do mecanismo de reação indireta do ozônio (Eqs. 1 a 7) mostram que três moléculas de ozônio produzem dois radicais °OH (Eq. 15):

$$3 O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 2 ^{\circ}OH + 4 O_2$$
 (15)

Na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos relacionados à ozonização de águas contaminadas por hidrocarbonetos.

Walker et al. (2007), utilizando amostras de água do mar sintetizada em laboratório e contaminadas por BTEX, avaliou a remoção destes compostos a partir da aplicação de ozonização em reator semi-batelada, atingindo em 10 minutos 87,9% de remoção de BTEX para vazão de gás ozônio de 10 mL/min e massa total de ozônio fornecido igual a 4,0 mg (experimento 2) e 77,0% para vazão de 32 mL/min e massa total de ozônio fornecido igual a 12,2 mg (experimento 7), indicando maior eficiência para menores vazões de gás injetado.

Figura 10: Esquema representativo dos mecanismos de reação do processo de ozonização, C: Capturador, M: Matéria Orgânica



Fonte: Adaptado de GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010.

Garoma et al. (2008) avaliou a remoção de hidrocarbonetos através da ozonização em reator semi-batelada de duas diferentes amostras de água subterrânea (GW-02 e GW-03) contaminadas por gasolina, atingindo 99% de

remoção de BTEX em 20 minutos e 67% de TPHg em 60 min para a amostra GW-02 e 99% de remoção de BTEX em 30 minutos e 97% de TPHg em 60 minpara amostra GW-03. Embora tenha sido utilizada a mesma concentração inicial de ozônio em ambos ensaios, o autor justifica o melhor resultado obtido no ensaio GW-03 em função de uma maior concentração de ferro dissolvido na amostra de água subterrânea, o que promoveu a decomposição catalítica do ozônio pelo ferro, aumentando a geração de °OH.

Silhárová et al. (2011), através da injeção de ozônio em reator em batelada com amostras de águas residuais preparadas em laboratório atingiu remoção de compostos do grupo BTEX entre 69,7% (etilbenzeno) e 95,5% (tolueno) em 60 min.

Kuhn (2013) avaliou o aumento da biodegradabilidade de águas de produção de petróleo a partir da ozonização das amostras em reator batelada. Os melhores resultados obtidos pelo autor foram alcançados após 6 horas de ozonização, atingindo aumento da biodegradabilidade próximo a 300%, 74% de redução de DQO e 30% de redução de carbono orgânico total (TOC).

Embora alguns estudos (ACERO et al., 2001; LEITNER et al., 1994; LIANG et al., 1999, 2001) não tenham obtido bons resultados quanto a oxidação química de poluentes orgânicos por ozonização, outros atingiram altas taxas de remoção de compostos orgânicos inicialmente presentes, mas diferente da oxidação por radicais °OH a mineralização não foi completa (AGUINACO et al., 2012; TALEI; MOWLA; ESMAEILZADEH, 2014; RODRÍGUEZ et al., 2013), e a depender das características do efluente e do procedimento empregado podem ser gerados subprodutos mais tóxicos que os originais (DANTAS et al., 2008). Por outro lado, alguns autores observaram que os subprodutos gerados são mais polares e biodegradáveis que os compostos originais (ZIMMERMANN et al., 2011; REUNGOAT, 2010; SNYDER et al., 2006; KUHN, 2013). No entanto, a redução de matéria orgânica devido a ozonização, em geral é geralmente inferior do que a redução obtida com outros POAs acoplados, devido um maior dispêndio de energia e ação oxidativa não seletiva (GAROMA et al., 2008; SILHAROVA et al., 2011; WALKER et al., 2007).

Não foi encontrado nenhum registro de aplicação de ozonização no tratamento de água superficial ou subterrânea contaminada por gasolina aditivada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Origem da água subterrânea

A água subterrânea utilizada nos ensaios de tratabilidade foram coletadas de um poço artesiano de uma empresa de transportes localizada no bairro de Vila Isabel, cidade do Rio de Janeiro.

A área localiza-se a aproximadamente 10 km da Baia de Guanabara e está inserida na Macrobacia Hidrográfica da Baia de Guanabara, mais precisamente na sub-bacia do Canal do Mangue. A recarga do aquífero local é realizada, principalmente, através da infiltração das águas da chuva nas áreas densamente vegetadas do Maciço da Tijuca, enquanto a zona de descarga da região é a Baia de Guanabara.

Para o presente estudo, de forma a caracterizar a água subterrânea coletada, foram determinados os parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO), condutividade, pH, alcalinidade, dureza e cloreto no Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias (LABIFI) da UERJ. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização da água subterrânea

Parâmetros	Valor médio
DQO (mgO ₂ /L)	18,6
Condutividade (µS/cm)	364
рН	6,27
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	67,9
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	50,0
Cloreto (mgCl ⁻ /L)	1,12

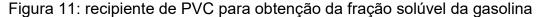
3.2 Contaminação da água subterrânea

Para simular um cenário de derrame de gasolina em águas subterrâneas, e assim obter a fração solúvel de hidrocarbonetos aromáticos, 40 litros de água subterrânea foram deixados em contato com 10 litros de gasolina aditivada PODIUM

em um recipiente de PVC (policloreto de vinila), conforme Figura 11, equipado com uma torneira para coleta da fração solúvel, utilizada nos ensaios de tratabilidade.

O volume de água subterrânea foi deixado em contato com o volume de gasolina para promover a solubilização dos componentes da gasolina na água. De acordo com Tiburtius, Peralta-Zamora e Emmel (2005), em simulação do derramamento de gasolina em águas reproduzida em laboratório, a máxima solubilização dos componentes da gasolina foi atingida no sétimo dia. Sendo assim, objetivando atingir um tempo de repouso pelo menos duas vezes maior, as coletas da fração solúvel foram realizadas a partir de 14 dias de repouso. Foi observada a presença de gasolina sobrenadante com espessura de 5,0cm, aproximadamente.

A mistura foi mantida em repouso à temperatura ambiente (≈ 25°C) e na ausência de luz.





3.3 Metodologia Analítica

3.3.1 <u>Demanda Química de Oxigênio</u>

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para a oxidação química da matéria orgânica, biodegradável e não biodegradável, presente no efluente; através da presença de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em meio fortemente ácido (H₂SO₄).

Para a determinação da DQO das amostras de água subterrânea contaminadas foi necessário realizar 4 diluições, adicionando 0,5ml de amostra de água contaminada e 1,5ml de água destilada em tubos de ensaio Hach, além de 1,2 ml de solução digestora e 2,8 ml de solução catalítica. Em seguida, procedeu-se a homogeneização da amostra. A solução digestora é composta de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), sulfato de mercúrio (HgSO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) enquanto a solução catalítica é composta de sulfato de prata (AgSO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). A amostra era então armazenada em placas digestoras de marca Hach, modelo DRB 200, aquecidas na temperatura de 150°C durante duas horas. Após este tempo a amostra era resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. A leitura da absorbância era feita em um espectrofotômetro de marca Hach, modelo DR 5000, a 600 nm (alta DQO com valores entre 30 e 1000 mgO₂/L). O valor de DQO era obtido através da conversão da absorbância em concentração utilizando-se curvas de calibração realizadas com solução padrão de biftalato de potássio (C₈H₅KO₄).

A DQO é expressa em mg de O_2/L e este procedimento segue o método 5220 C (APHA, 2005).

3.3.2 Condutividade

A condutividade foi medida em um condutivímetro de marca Termo Scientific, modelo Orion 5 STAR, com limite de detecção na faixa de 0,00 μS/cm a 3000 mS/cm, segundo dados do fabricante. O condutivímetro era previamente calibrado com solução de NaCl de condutividade de 1413 μS/cm.

A condutividade é expressa em μS/cm ou mS/cm e esta análise está de acordo com o método 2510 (APHA, 2005).

3.3.3 pH

A análise do pH das amostras foi realizado pelo método potenciométrico através de um medidor de pH da marca Termo Scientific, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. O mesmo equipamento forneceu a temperatura da amostra, expressa em graus Celsius (°C).

3.3.4 Alcalinidade

O método utilizado para determinação da alcalinidade total da água subterrânea foi o titulométrico, utilizando solução padrão de ácido clorídrico 0,02N, indicador fenolftaleína e indicador misto (verde de bromocresol + vermelho de metila), conforme método 2310B (APHA, 2005). As análises foram realizadas em triplicata.

A alcalinidade total é expressa em mg CaCO₃/L.

3.3.5 <u>Dureza Total</u>

O método utilizado para determinação da dureza total da água subterrânea foi o titulométrico com ETDA e indicador Negro de Eriocromo, conforme método 2340C (APHA, 2005). As análises foram realizadas em triplicata.

A dureza total é expressa em mg CaCO₃/L.

3.3.6 Cloreto (Cl⁻)

O método utilizado para a determinação da concentração dos íons Cl⁻ em solução foi o método titulométrico conhecido como Método de Mohr. A titulação dos

íons cloreto foi realizada utilizando-se solução padronizada de AgNO₃ na presença de cromato de potássio (K₂CrO₄) como indicador. A padronização da solução de AgNO₃ é realizada através da titulação com solução padrão de cloreto de sódio (NaCl) na presença de K₂CrO₄ como indicador. As análises foram realizadas em triplicata.

A concentração dos íons cloreto é expressa em mg de Cl⁻/L e esta metodologia segue o método 4500-Cl-B (APHA, 2005).

3.3.7 BTEX

As análises de BTEX foram realizadas por laboratório comercial acreditado pela Cgcre/INMETRO de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025.

A determinação das concentrações de BTEX se deu através de Espectrometria de Massas acoplada à Cromatografia Gasosa (GC-MS/headspace), conforme US EPA 8260 C: 2006 e US EPA 5021 A:2003.

3.3.8 TPH-GRO

As análises de TPH-GRO (compostos com cadeia de carbono entre C_5 e C_{10}) foram realizadas no mesmo laboratório comercial que as análises de BTEX supracitadas.

A determinação das concentrações de TPH-GRO se deu através de Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC/FID), conforme US EPA – 8015D:2003 e ISO 9377-2:2000 (E).

3.4 Sistema de Ozonização

O sistema de ozonização foi montado a partir de componentes nacionais e importados, conforme descrito a seguir.

O sistema consistiu de um reator, no qual manteve-se um fluxo contínuo de recirculação em semi-batelada, através de uma bomba peristáltica que operava à

vazão de 1,5L/min. O reator onde ocorreu a ozonização consistiu de um tubo cilíndrico fabricado em aço inoxidável (Ø = 10,0 cm; h = 120,0 cm), no qual era inserido o ozônio, a temperatura ambiente de laboratório (≈ 20°C), produzido a partir do gerador modelo TS-20 (Ozone Solutions, EUA), conforme Figura 12, e difundida no meio líquido através de um difusor metálico de microbolhas modelo SD-6 (Ozone Solutions, EUA), à vazão de 1L/min, ajustada através de um rotâmetro modelo TRV 140-L-8-P (TecnoFluid, Brasil), instalado na saída do gerador de ozônio.

Segundo dados do fabricante do gerador de ozônio, à vazão de 1L/min permitia a geração máxima de 5,75g O₃/hora.

A concentração de ozônio gerada foi medida através da análise da corrente gasosa, utilizando-se um analisador de ozônio modelo UV-106H (Ozone Solutions, EUA), Figura 13. Através de uma válvula, era possível dividir a corrente gasosa, de forma que parte da corrente direcionava-se ao reator e a outra parte ao analisador de ozônio. Após a medição da concentração de O₃, a válvula era fechada e toda corrente era direcionada ao reator. Para minimizar qualquer dano ao monitor de O₃ em função de umidade do sistema, foi instalado um frasco lavador de gases antecedendo o monitor.

O ozônio não consumido dentro do reator, era encaminhado a um destruidor de O₃ modelo ODS-2 (Ozone Solutions, EUA), Figura 14, para evitar emissão deste oxidante para a atmosfera.

A Figura 15 apresenta todo o sistema experimental esquemático utilizado para os ensaios de tratabilidade por O₃.



Figura 12: Gerador de ozônio

Fonte: Ozone Solutions (USA).

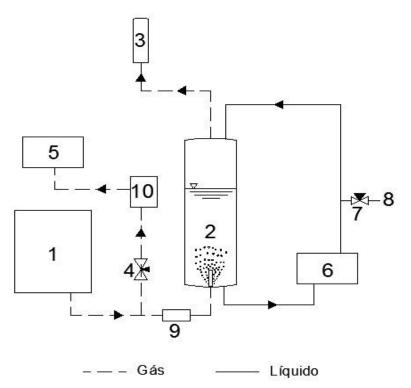
Figura 13: Monitor de ozônio



Figura 14: Destruidor de ozônio



Figura 15: Sistema experimental para os ensaios de tratabilidade por O₃



Legenda: (1) Gerador de O₃; (2) Reator O₃; (3) Destruidor de O₃; (4) Válvula de by-pass do in-gás para o monitor de O₃; (5) Monitor de O₃; (6) Bomba peristáltica; (7) Válvula de by-pass para a coleta de amostras; (8) Ponto de coleta de amostras; (9) Rotâmetro; (10) Lavador de gases.

3.5 Procedimento

Após ser coletada água subterrânea do poço artesiano, o volume foi transportado em bombonas de PVC de 50 litros para o LABIFI e armazenadas em refrigerador a 4°C.

Durante os ensaios iniciais, eram retiradas alíquotas de 3,6 litros, 60 minutos antes de cada rodada, e adicionada alíquotas de 0,4 litros de água subterrânea contaminada, atingindo desta forma valores de DQO inicial em torno de 5000 mgO₂/L para cada rodada de tratamento. A mistura era realizada em galões de PVC de 5 litros e, visando reduzir a perda de hidrocarbonetos mono aromáticos por volatilização, era realizada a compressão manual do galão de forma a minimizar o headspace.

Em função da baixa redução de DQO para a faixa de concentração mencionada anteriormente, foram alterados os volumes de água subterrânea não contaminada e água subterrânea contaminada, 4 litros e 75ml respectivamente, de forma atingir valores de DQO em torno de 1000 mgO₂/L, seguindo o mesmo procedimento de mistura dos ensaios iniciais.

O galão de 5 litros era agitado por 10 minutos de forma a promover a homogeneização da amostra a ser tratada.

Em seguida, era retirada a tampa do galão e todo o volume introduzido para o reator através da bomba peristáltica. Ao término, era iniciada a recirculação e coletada uma alíquota de 6ml para proceder a análise de DQO da amostra inicial de tratabilidade. Ao término de cada rodada, era coletada nova alíquota de 6ml para analisar a DQO da amostra final de tratabilidade. Todas as amostras eram armazenadas a 4°C até a realização da análise de DQO.

Analogamente, as amostras enviadas ao laboratório comercial para análise dos parâmetros BTEX e TPH-GRO também eram coletadas da mesma forma que as para análise de DQO, no entanto em alíquotas de 40 mL e armazenadas abaixo de 4°C.

Após a realização de cada ensaio de tratabilidade, o efluente final tratado era drenado, e em seguida era realizada a lavagem do sistema que consistia em operálo normalmente por cerca de 20 minutos utilizando-se 5 L de água destilada com pH ajustado entre 11 e 12, a partir da adição de 0,5g de hidróxido de sódio (NaOH). Tanto efluente tratado quanto água da lavagem do sistema eram armazenados por

no mínimo 24 horas e então descartados, evitando assim problemas relacionados ao ozônio remanescente no líquido, como por exemplo, a degradação de juntas de borracha eventualmente existentes em tubulações de drenagem.

De forma promover análise mais adequada dos resultados dos ensaios de tratabilidade no que tange os valores iniciais de DQO, os mesmos serão apresentados na Etapa I (valores iniciais de DQO em torno de 5000 mgO₂/L) e Etapa II (valores iniciais de DQO em torno de 1000 mgO₂/L)

3.6 Desenho experimental

A fim de minimizar o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro, economizando-se assim, tempo e recursos e ao mesmo tempo, fornecer informações seguras sobre processos que envolvem diversas variáveis, utilizou-se neste trabalho a metodologia de planejamento fatorial associada à análise de superfície de resposta. Devido a utilização de 2 variáveis independentes nos experimentos adotou-se o Delineamento Composto Central (DCC) como planejamento fatorial mais adequado (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Foram investigados os efeitos de duas variáveis independentes (n = 2) e três níveis cada. As variáveis independentes selecionadas foram: (i) Concentração de O₃ na corrente gasosa (representado por [O₃]) e (ii) Dose de O₃ considerando a massa total de ozônio fornecida no ensaio e a massa total de DQO presente no reator inicialmente, representado por O₃/ DQO (Equação 16), respectivamente codificados como X₁ e X₂ no modelo de regressão. Para tanto, utilizou-se o DCC, com triplicata no ponto central, conforme tabela 5.

Dose (O₃/DQO) =
$$\frac{[O_3] \times Q_{gas} \times t}{DQO \text{ total}}$$
 (16)

O valor de α é calculado em função do número de variáveis independentes (n = 2), através da Equação 17:

$$\alpha = (2^{n})^{1/4} = 1,0 \tag{17}$$

Tabela 5: Delineamento Composto Central (DCC) 2 variáveis e 3 níveis

Ensaio	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: RODRIGUES e IEMMA, 2009

Inicialmente, na Etapa I, a escolha dos níveis das variáveis independentes ocorreu da seguinte maneira:

Para a variável [O₃], o limite superior foi determinado de acordo com o limite máximo de geração de O₃ alcançado pelo gerador de ozônio de acordo com a vazão gasosa, enquanto que o limite inferior foi determinado de acordo com os valores de concentrações utilizadas em sistemas de ozonização encontrados na literatura (REAL; BENITEZ; RODRÍGUEZ, 2007; RIBEIRO, 2012; TALEI; MOWLA; ESMAEILZADEH, 2014).

Para a variável O₃/DQO os limites mínimo e máximo foram determinados de acordo com as razões encontradas na literatura (GAROMA et al., 2008; KUHN, 2013; TALEI; MOWLA; ESMAEILZADEH, 2014), bem como levando-se também em consideração o tempo de duração de cada ensaio, que variaram de 2,22 minutos a 200 minutos.

A tabela 6 apresenta as variáveis independentes e níveis da Etapa I, enquanto a tabela 7 apresenta os ensaios realizados.

Tabela 6: Codificação das variáveis e níveis testados na etapa I

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis		
	-1	0	1
X1 ($[O_3] - g/Nm^3$)	10	50	90
X2 (O ₃ /DQO)	0,01	0,055	0,1

Tabela 7: Ensaios realizados na etapa I

Ensaio	[O ₃] (g/Nm³)	O ₃ /DQO
1	10	0,01
2	90	0,01
3	10	0,1
4	90	0,1
5	50	0,055
6	50	0,055
7	50	0,055

No entanto, em função da baixa eficiência do sistema para redução de DQO, devido alta DQO inicial (em torno de 5000 mgO₂/L), tanto os valores das variáveis quanto a DQO inicial foram revisados para realização da Etapa II, visando alcançar maior eficiência no tratamento.

Por questões técnicas no funcionamento do gerador de ozônio, o limite superior da variável [O₃] foi modificado para 80 g/Nm³ e o limite inferior mantido em 10 g/Nm³. Quanto aos limites inferior e superior relativo à variável O₃/DQO, optou-se, com base nos estudos supra citados da literatura, em aumentar em 10 vezes, promovendo ensaios variando entre 5min e 400min, com base na DQO inicial em torno de 1000 mgO₂/L.

A tabela 8 apresenta as variáveis independentes e níveis da Etapa II, enquanto a tabela 9 apresenta os ensaios realizados.

Tabela 8: Codificação das variáveis e níveis testados na etapa II

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis		
	-1	0	1
$X1 ([O_3] - g/Nm^3)$	10	45	80
X2 (O ₃ /DQO)	0,1	0,55	1,0

Tabela 9: Ensaios realizados na etapa II

Ensaio	[O₃] (g/Nm³)	O ₃ /DQO
1	10	0,1
2	80	0,1
3	10	1,0
4	80	1,0
5	45	0,55
6	45	0,55
7	45	0,55

.

Para elaboração de gráficos e análises estatísticas dos dados obtidos utilizou-se a plataforma PROTIMIZA EXPERIMENTAL DESIGN.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa I – Ozonização (DQO inicial ≈ 5000 mgO₂/L)

A eficiência dos tratamentos foi avaliada em função da redução de DQO. A Tabela 10 apresenta, em porcentagem, os valores de redução obtidos.

Segundo Rodrigues e lemma (2009), a qualidade do ajustamento proposto pelo modelo matemático gerado através do DCC pode ser quantificado através do coeficiente de determinação ou explicação R², podendo o mesmo variar de 0 a 100%. O coeficiente de determinação ou explicação é dado em função da análise das variâncias (ANOVA) do modelo proposto, e pode ser calculado (Equação 18).

$$R^{2}(\%) = \left(1 - \frac{\text{SQRes}}{\text{SQ}_{\text{totalSS}}}\right) \times 100 \tag{18}$$

Onde: SQRes é a soma quadrática dos resíduos e SQ_{totalSS} é a soma quadrática dos totais (Total SS), apresentados na tabela de análise de variância da etapa I (Tabela 11).

Tabela 10: Redução de DQO na etapa I

Ensaio	[O ₃] (g/Nm³)	O ₃ /DQO (g/g)	Tempo (min)	Redução DQO (%)
1	10	0,01	20,0	2,5
2	90	0,01	2,2	2,5
3	10	0,1	200,0	8,1
4	90	0,1	22,2	4,9
5	50	0,055	22,0	2,2
6	50	0,055	22,0	1,0
7	50	0,055	22,0	2,4

DQO inicial = $5000 \text{ mgO}_2/L$. Os ensaios realizados em triplicata são apresentados em **negrito.**

A tabela 11 apresentada a análise de variância (ANOVA). A tabela 12 apresenta a estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de DQO.

Com o objetivo de facilitar a interpretação dos modelos propostos, são apresentados também diagramas de Pareto, gráficos de valores experimentais x preditos e gráficos de superfície de resposta.

Tabela 11: Análise de		

Fatores e Interações	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalc.	р
Regressão	21,3	3	7,1	1,6	0,35124
Resíduos	13,2	3	4,4	-	-
Falta de Ajuste	12,0	1	12,0	20,1	0,04625
Erro Puro	1,2	2	0,6	-	-
Total SS	34,5	6			
R² (%)	61,79				

Tabela 12: Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de DQO (Intervalo de confiança 95%) na etapa I.

Fatores e Interações	Coef. de Regressão	Erro Padrão	t(5)	р
Média	3,38	0,79	4,26	0,0237
X ₁	-0,79	1,05	-0,76	0,5047
X_2	2,02	1,05	1,92	0,1500
X ₁ ·X ₂	-0,80	1,05	-0,76	0,5022

O valor do coeficiente de determinação obtido para esta resposta indica que o modelo ajustado (Eq. 19) explica cerca de 61,79% da variação nos resultados experimentais de redução de DQO.

Redução de DQO(%) =
$$3.38 - 0.79X_1 + 2.02X_2 - 0.80X_1X_2$$
 (19)

A Tabela 12 mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, nenhum dos termos lineares das variáveis X_1 e X_2 foram significativos, o que pode ser comprovado pelo Diagrama de Pareto (Figura 16), que

apresenta os efeitos na forma padronizada, no qual a linha vertical representa o nível de 95% de significância. A Figura 17 apresenta o gráfico dos valores experimentais *versus* preditos.

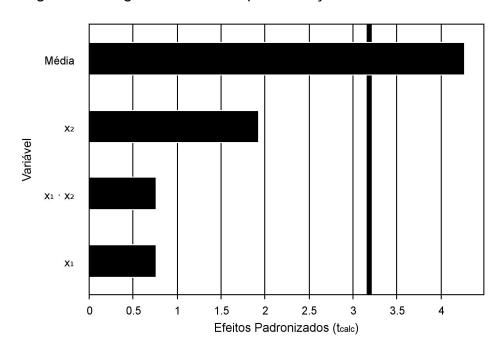
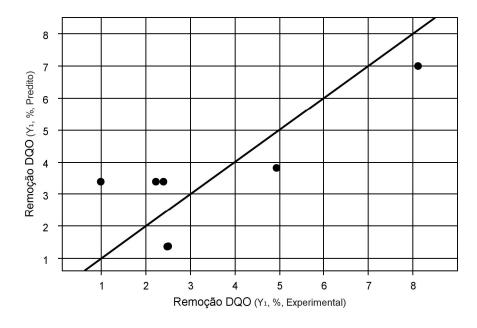


Figura 16: Diagrama de Pareto para redução de DQO: ensaios da etapa I.



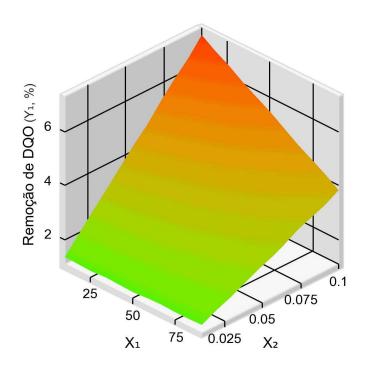


Para o termo linear da variável "[O₃]", o valor negativo de seu coeficiente indica que a taxa de eficiência da redução de DQO aumenta com a diminuição do valor desta variável. De maneira contrária, o valor positivo do termo linear da variável "O₃/DQO" indica que a redução de DQO será maior quanto maior for o seu valor.

As Figuras 18 e 19 apresentam, respectivamente, a superfície de resposta da redução de DQO (%) em função das variáveis [O₃] e O₃/DQO, e o gráfico do ponto ótimo, respectivamente.

É possível observar que, embora a redução de DQO não tenha sido satisfatória quando relacionada ao valor inicial de DQO e aos limites máximos e mínimos das variáveis [O₃] e O₃/DQO, maiores reduções de DQO tendem a ser atingidas a medida que se utiliza concentrações mais baixas de O₃ na corrente gasosa por tempos mais longos, em função da relação O₃/DQO mais elevada. Por outro lado, mesmo sendo obtida baixa redução dos valores de DQO, deve-se atentar para o fato de que não foram realizadas nesta etapa análise química das concentrações de BTEX, de forma que nos ensaios de tratabilidade podem ter sido atingidas altas reduções das concentrações de BTEX e baixa redução do valor de DQO.

Figura 18: Superfície de resposta: Redução de DQO (%) versus concentração de [O₃] (g/Nm³) e O₃/DQO.



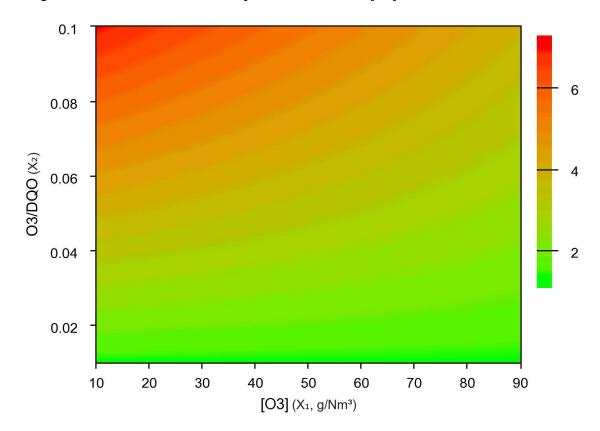


Figura 19: Ponto ótimo em função das variáveis [O₃] e O₃/DQO

É importante destacar que a aplicação de ozonização em efluentes líquidos com DQO superior a 2000 mgO₂/L, apresenta baixa eficiência devido à presença em excesso de compostos que interrompem as reações de geração de radicais hidroxilas (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

Em função dos resultados obtidos na etapa I e visando verificar a eficácia do sistema de ozonização quanto à redução de DQO, foram realizados dois ensaios sob condições extremas das doses de agente oxidante aplicado no sistema, identificados como Ensaio A e B (Tabela 13), utilizando amostras com valores de DQO em torno de 1000 mgO₂/L, [O₃] igual a 50 g/Nm³, durante 200 minutos, para pH natural (≈ 7) e pH > 10.

Tabela 13: Redução de DQO nos ensaios A e B

Ensaio	[O ₃] (g/Nm³)	O3/DQO (g/g)	Tempo (min)	рН	Redução DQO (%)
А	50	2,5	200	≈ 7	45,6
В	50	2,5	200	>10	48,1

Considerando que a redução de DQO obtida nos ensaios A e B atingiram resultados próximos (45,6% e 48,1%, respectivamente) e visando avaliar a remoção de BTEX, PAH e TPH-GRO, optou-se por replicar o ensaio A, já que no ensaio B, mesmo com a utilização de reagente, não houve ganho significativo em eficiência. A tabela 14 apresenta a remoção dos parâmetros de interesse no ensaio A.

Tabela 14: Remoção de BTEX, PAH e TPH-GRO no ensaio A (DQO = 1000 mgO₂/L, [O₃] = 50 g/Nm³, Dose O₃/DQO = 2,5, Tempo = 200 min, pH ≈ 7)

Parâmetros	Concentração inicial (µg/L)	Concentração final (µg/L)	Remoção (%)
BTEX	1596,9	<1,5	99,9
PAH	nd	nd	-
TPH-GRO	5596,0	<30,0	99,5

^{*}nd – não detectado.

Observa-se a remoção de 99,9% e 99,5% de BTEX e TPH-GRO, respectivamente. Contudo, por se tratar dos hidrocarbonetos mono aromáticos, cuja remoção também ocorre devido ao efeito de *air stripping* (DESHUSSES; JOHNSON, 2000; SUTHERLAND; ADAMS; KEKOBAD, 2004; FRANCO et al., 2012), será avaliado na etapa III o comportamento dos contaminantes em ensaio de *air stripping*, ou seja, sem a presença de ozônio.

A partir dos resultados obtidos na etapa I, conclui-se que o valor inicial de DQO das amostras é um fator limitante para a aplicação de ozonização. Maiores reduções de DQO são observadas ao serem utilizadas concentrações baixas de O₃ e doses maiores, fornecidas de maneira lenta. Vale lembrar que, para uma mesma dose, em cada ensaio foi fornecido proporcionalmente a mesma massa de O₃ com relação à DQO inicial, e os resultados indicam que dentro do intervalo escolhido, quanto maior a concentração de O₃ fornecido maior será a massa de O₃ que não reage com poluentes, conforme ressaltado por Silva (2014).

Do ponto de vista da otimização do processo, seria interessante a realização de novos experimentos partindo de valores iniciais mais baixos de DQO e uma faixa mais próxima ao limite inferior relativo aos níveis de $[O_3]$, com ponto $+\alpha$ (maior valor de $[O_3]$) inferior ao atual, reduzindo, consequentemente, a massa de O_3 que não

reage com poluentes, e possivelmente, permitindo descobrir um valor ótimo para esta variável.

4.2 Etapa II – Ozonização (DQO inicial ≈ 1000 mgO₂/L)

A partir da redução da faixa da concentração de O₃ e do aumento da dose de O₃ aplicado ao sistema, conforme visto na Tabela 8, obteve-se os valores de redução de DQO apresentados na Tabela 15 a seguir.

Tabela 15: Redução de DQO na etapa II

Ensaio	[O₃] (g/Nm³)	O ₃ /DQO (g/g)	Tempo (min)	Redução DQO (%)
1	10	0,1	40,0	6,9
2	80	0,1	5,0	5,4
3	10	1	400,0	42,2
4	80	1	50,0	18,0
5	45	0,55	48,88	14,9
6	45	0,55	48,88	18,9
7	45	0,55	48,88	19,0

DQO = $1000 \text{ mgO}_2/L$. Os ensaios realizados em triplicata são apresentados em **negrito.**

De forma análoga ao que foi realizado na etapa I quanto às análises estatísticas, utilizou-se a equação 17 para determinar a análise de variância (ANOVA).

A tabela 16 apresentada a ANOVA. A tabela 17 apresenta a estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de DQO. São apresentados também diagrama de Pareto, gráfico dos valores experimentais x preditos e gráficos de superfície de resposta.

Fatores e Interações	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalc.	р
Regressão	867,7	3	289,2	74,4	0,00258
Resíduos	11,7	3	3,9	-	-
Falta de Ajuste	0,4	1	0,4	0,1	0,80475
Erro Puro	11,2	2	5,6	-	-
Total SS	879,3	6	-	-	-
R ² (%)	98,67	-	-	-	-

Tabela 16: Análise de Variância da etapa II com relação à redução de DQO

Tabela 17: Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de DQO (Intervalo de confiança 95%) na etapa II

Fatores e Interações	Coef. de Regressão	Erro Padrão	t(5)	р
Média	17,89	0,75	24,02	0,0002
X 1	-6,41	0,99	-6,51	0,0074
X ₂	11,97	0,99	12,14	0,0012
X ₁ ·X ₂	-5,71	0,99	-5,79	0,0102

O valor do coeficiente de determinação obtido para esta resposta indica que o modelo ajustado (Eq. 20) explica cerca de 98,67% da variação nos resultados experimentais de redução de DQO.

Redução de DQO(%) =
$$17.89 - 6.41X_1 + 11.97X_2 - 5.71X_1X_2$$
 (20)

A Tabela 17 mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, todos os termos lineares das variáveis X₁ e X₂ foram significativos, o que pode ser comprovado pelo Diagrama de Pareto (Figura 20), que apresenta os efeitos na forma padronizada, no qual a linha vertical representa o nível de 95% de significância. A Figura 21 apresenta os valores experimentais versus preditos na etapa II.

Conforme resultados observados na etapa I, os resultados da etapa II corroboram para o entendimento de que, para o termo linear da variável "[O₃]", o valor negativo de seu coeficiente indica que a taxa de eficiência da redução de DQO aumenta com a diminuição do valor desta variável. De maneira contrária, o valor

positivo do termo linear da variável "O₃/DQO" indica que a redução de DQO será maior quanto maior for o seu valor.

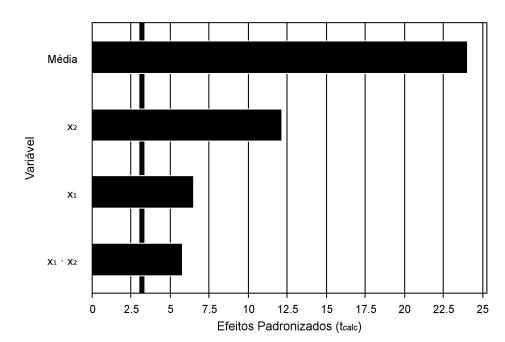
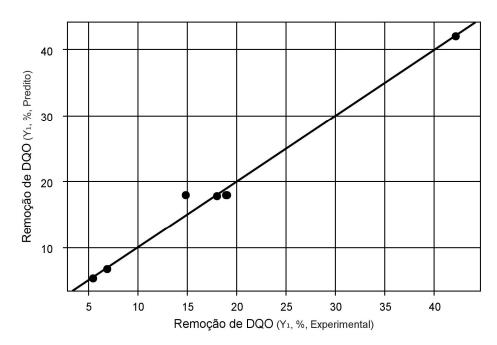


Figura 20: Diagrama de Pareto para redução de DQO: ensaios da etapa II





As Figuras 22 e 23 apresentam, respectivamente, a superfície de resposta da redução de DQO (%) em função das variáveis [O₃] e O₃/DQO, e o gráfico do ponto ótimo.

Figura 22: Superfície de resposta: Redução de DQO (%) versus concentração de [O₃] (g/Nm³) e O₃/DQO.

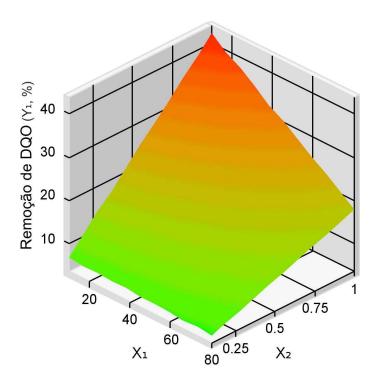
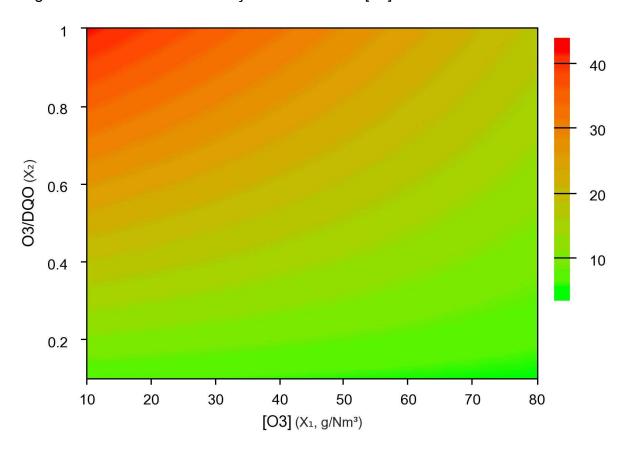


Figura 23: Ponto ótimo em função das variáveis [O₃] e O₃/DQO



Na Figura 22 é possível observar que ao final do tratamento não foi atingido um platô, indicando que é possível atingir maiores reduções de DQO com aplicação de maiores doses de O₃.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 15, é possível observar que a maior redução de DQO foi atingida no ensaio 3, cuja baixa concentração de ozônio na corrente gasosa aplicada por tempo mais longo, resultou na relação O₃/DQO mais elevada. No entanto, nota-se que a aplicação de doses elevadas, conforme ensaio 4, com duração reduzida não gera a mesma eficiência de redução de DQO como visto no ensaio 3. Comparando os ensaios 3 e 4, observa-se a redução de DQO de 42,2% e 18,0%, respectivamente, embora tenha sido utilizada a mesma relação de O₃/DQO. Visto que as concentrações de ozônio na corrente gasosas foram de 10 g/Nm³ e 80 g/Nm³, respectivamente, pode-se concluir que no ensaio 4 a maior parte do ozônio não foi empregada na redução de DQO. A Figura 24 apresenta a redução de DQO versus a dose O₃/DQO aplicada em cada ensaio, permitindo observar uma tendência relativa ao aumento da redução de DQO de acordo com o aumento da dose O₃/DQO.

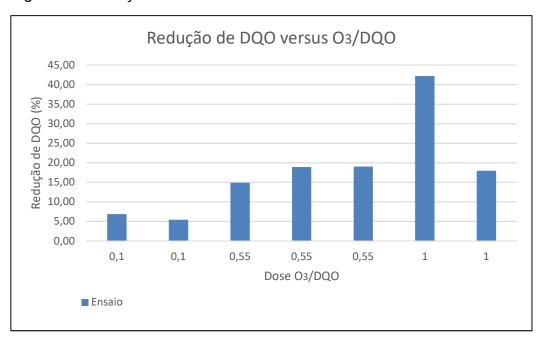


Figura 24: Redução de DQO versus dose O₃/DQO

4.3 Etapa III - Air Stripping (DQO inicial ≈ 1000 mgO₂/L)

Devido ao fato de os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos serem compostos orgânicos voláteis e visando avaliar a remoção desses compostos por volatilização através da injeção de ar no sistema, ou seja, sem a presença de agente oxidante, foi realizado um novo ensaio, fixadas as mesmas condições de operação do sistema durante a aplicação da ozonização, e os resultados de remoção são apresentados nas Tabelas 18 e 19.

As concentração inicial de benzeno detectada na amostra foi de 319 μ g/L, enquanto de tolueno foi de 1812 μ g/L, etilbenzeno de 17 μ g/L e xilenos de 93 μ g/L, totalizando uma concentração inicial de BTEX igual a 2241 μ g/L. Já a concentração inicial de TPH-GRO detectada foi de 2647 μ g/L, enquanto a DQO inicial foi de 1034 μ g/L.

Tabela 18: Remoção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos durante ensaio de *air stripping* (etapa III)

Tempo	Remoção (%)				
(minutos)	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos	
0	0,0	0,0	0,0	0,0	
2,5	23,5	15,6	29,8	24,8	
5	33,7	24,7	42,6	32,4	
17,5	68,1	57,7	76,5	66,9	
35	86,7	83,9	92,2	87,9	
49	96,2	96,1	93,0	94,9	
200	99,9	99,8	99,4	98,6	
400	99,9	99,9	99,4	99,6	

DQO inicial = 1000 mgO₂/L.

Tabela 19: Remoção de BTEX, TPH-GRO e DQO durante o ensaio de *air* stripping (etapa III)

Tempo	Remoção (%)			
Tompo	BTEX	TPH-GRO	DQO	
0	0,0	0,0	0,0	
2,5	17,2	14,5	-	
5	26,4	26,3	6,7	
17,5	59,7	63,7	-	
35	84,6	85,4	-	
49	96,0	95,9	8,4	
200	99,8	99,6	8,7	
400	99,9	99,6	10,6	

DQO inicial = 1000 mgO₂/L

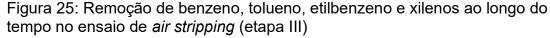
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 18, observa-se que após 17,5 minutos, mais de 55% de todos os compostos foram removidos por *air stripping*. Em 49 minutos, 93% dos hidrocarbonetos mono aromáticos foram removidos sem a aplicação de agente oxidante. Por outro lado, quando a remoção de BTEX foi superior a 99%, correspondente a 200 minutos de ensaio, a redução de DQO foi de 8,7%. Este resultado indica que a totalidade dos compostos mono aromáticos BTEX fazem parte do percentual de DQO removido neste tempo, enquanto os demais compostos de baixa tendência a volatilização compõem a parcela restante de DQO, dentre eles os compostos alifáticos (alcanos, alcenos, alcinos e cicloalcanos), álcool etílico, corantes, e sobretudo aditivos detergentes dispersantes, os quais por possuir peso molecular médio maior que o da gasolina (SANTOS et al., 2017), apresentam valores mais baixos de pressão de vapor, tendendo a baixa volatilização.

É importante destacar que quando aplicado processo de ozonização, embora seja esperada significativa redução das concentrações de BTEX, não implica, necessariamente, em uma significativa redução de DQO, visto que a oxidação dos BTEX geram subprodutos, tais como os ácidos benzoico, fórmico, fumarico, oxálico e malônico, os quais contribuem com os valores de DQO encontrados.

Os resultados de remoção obtidos nos 200 minutos iniciais para BTEX e DQO apresentaram um coeficiente de correlação de Pearson igual a 0,87, enquanto o

coeficiente entre a remoção de TPH-GRO e DQO foi de 0,89. Os coeficientes foram obtidos através do software Excel 2013. Contudo, deve-se ressaltar que os valores dos coeficientes de correlação de Pearson são pouco robustos, visto que tratandose de análises estatísticas, é necessário que o universo amostral seja composto de mais dados para se inferir resultados mais refinados. As Figuras 25 e 26 ilustram a remoção dos contaminantes ao longo do tempo.

Conforme destacado anteriormente, sabe-se que a pressão de vapor é inversamente proporcional à constante de Henry dos compostos e quanto maior a pressão de vapor de cada composto, maior sua tendência de volatilização. A tabela 20 apresenta as principais propriedades físico-químicas dos BTEX que influenciam no processo de volatilização.





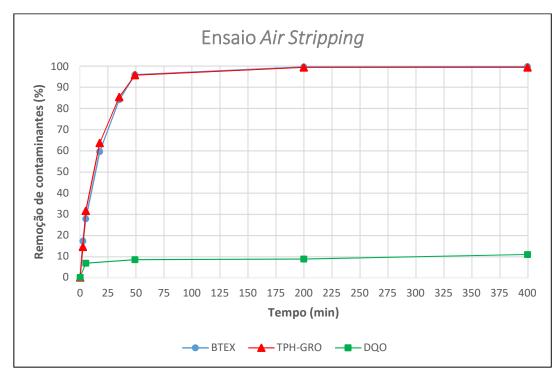


Figura 26: Remoção de BTEX, TPH-GRO e DQO ao longo do tempo no ensaio de *air stripping* (etapa III)

Tabela 20: Principais propriedades físico-químicas dos BTEX que influenciam no processo de volatilização

Composto	Peso molecular (g/mol)	Pressão de vapor, (kPa, 20°C)	Constante de Henry (Pa·m³ mol ⁻¹)
Benzeno	78,1	10,13	547
Tolueno	92,4	2,93	669
Etilbenzeno	106,2	0,93	588
o-Xileno	106,2	0,67	496
m-Xileno	106,2	0,80	699
p-Xilenos	106,2	0,87	709

Fonte: adaptado de WEELINK; VAN EEKER; STAMS, 2010.

De acordo com Franco et al. (2011), as constantes de Henry relativas aos BTEX são os melhores preditores do comportamento de volatilização desses compostos, corroborando com o que foi destacado por Deshusses e Johnson (2000).

De forma a analisar mais detalhadamente a remoção individual de cada composto, permitindo confrontar seu comportamento de volatilização com outros apresentados na literatura, optou-se por focar nos primeiros 35 minutos de ensaio de

air stripping, já que a remoção foi superior a 80% (Figura 27). Nota-se que, ao longo do tempo de ensaio, o etilbenzeno apresentou maior taxa de remoção, seguido pelo benzeno e xilenos, os quais apresentaram taxas similares e por fim o tolueno.

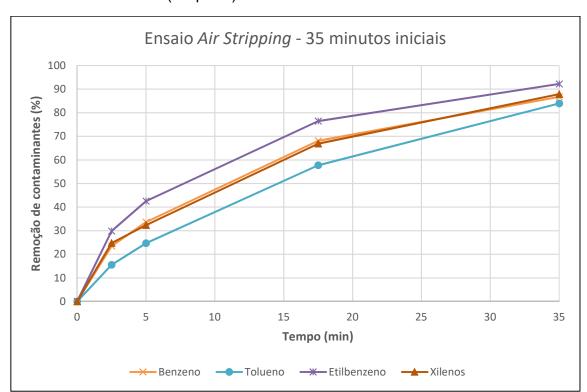


Figura 27: Remoção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos nos 35 min iniciais de tratamento (Etapa III)

A tendência da taxa de remoção individual dos compostos mostrou-se divergente da obtida por Franco et al. (2011), que atingiu a completa remoção de tolueno e etilbenzeno em 10 min, benzeno em 15 min e xilenos em 30 min, para uma vazão de ar de 0,5L/min. Após promover a redução da vazão de ar para 0,2L/min, houve aumento do tempo de remoção dos compostos, variando de 20 a 40 min, indicando que a remoção dos compostos BTEX por volatilização é diretamente proporcional a vazão de ar injetada no sistema. Sendo assim, de forma a reduzir a parcela de BTEX removida por volatilização, deve-se optar por utilizar baixas vazões no fluxo gasoso do sistema.

Com relação aos mecanismos que promovem a redução das concentrações dos compostos BTEX, através da aplicação da ozonização, sabe-se que ocorrem, simultaneamente, pelo processo de oxidação química promovida pelo agentes

oxidantes O₃ e °OH e pela volatilização dos contaminantes, fato que não é mencionado por diversos autores em trabalhos de ozonização de águas contaminadas por hidrocarbonetos mono aromáticos (GAROMA et al., 2008; SILHAROVA et al., 2011, TALEI; MOWLA; ESMAEILZADEH, 2014). Por limitações técnicas, não foi possível comparar, no presente estudo, a parcela de BTEX removida pelos processos de volatilização e oxidação química. No entanto, alguns autores realizaram a comparação dos processos, mantendo as mesmas condições operacionais do sistemas.

Kasprzyk-Hordern, Andrzejewski e Nawrocki (2005) atingiram remoção de 80% de BTEX em 200 minutos de ensaio sem ozônio, ou seja, somente com injeção de ar, enquanto na presença de ozônio a remoção foi superior a 99% em 150 minutos, ambas para uma vazão de ar de 0,045L/min.

Derco et al. (2012) atingiu remoção de benzeno e xilenos de 80% para ambos os compostos em ensaio de *air stripping* em 90 minutos, enquanto em ensaio de ozonização a remoção foi de 99% em 90 minutos e 25 minutos, respectivamente, para vazão de 1L/min.

Desta forma, com base nos resultados obtidos nos ensaios de *air stripping* no presente estudo, bem como nos resultados apresentados pelos autores supracitados, pode-se concluir que a ozonização, cujo mecanismo promove a oxidação química dos contaminantes por O₃ e/ou °OH, reduz mais rapidamente as concentrações de BTEX para um determinado tempo. Além disso, embora Sutherland, Adams e Kekobad (2004) tenham destacado que sistemas compostos somente por reatores de *air stripping*, para amostras de águas contaminadas por BTEX, são os tratamentos de menor custo quando comparados ao carvão ativado e aos processos oxidativos avançados, não deve-se optar por sistemas baseados unicamente no processo de volatilização, visto que o mesmo caracteriza-se como uma transferência de contaminação da matriz aquosa para a matriz atmosférica, podendo promover impactos ao meio ambiente, e sobretudo oferecer risco à saúde humana de receptores expostos à inalação dos contaminantes.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que:

- O valor inicial de DQO das amostras de água subterrânea contaminada por gasolina, em torno de 5000 mgO₂/L, mostrou ser um fator limitante para se obter boa eficiência em termos de redução de DQO no sistema de ozonização. No entanto, durante a Etapa I, aplicando-se baixa concentração de ozônio ([O₃] = 10 g/Nm³) e doses mais altas de O₃/DQO, em torno de 0,1, fornecida de maneira lenta (200 minutos), foi alcançada redução de 8,1%, referente ao ensaio 3, melhor resultado desta etapa.
- Nos ensaios realizados para avaliar a eficácia do sistema de ozonização, com valores iniciais de DQO em torno de 1000 mgO₂/L, sob condições extremas de dose O₃/DQO, em torno de 2,5, [O₃] = 50 g/Nm³, com duração de 200 min, para amostras sem ajuste de pH (≈ 7) e pH ajustado (>10), obteve-se redução de DQO de 46% e 48%, respectivamente. Sob tais condições, os resultados indicam que, neste caso, o pH não foi um fator significante na redução de DQO.
- Em função da concentração [O₃] fornecida nos ensaios 3 e 4, ambos da Etapa II, observou-se uma grande diferença de redução de DQO entre os ensaios, visto que o ensaio 3 apresentou redução de 42% e o ensaio 4 de 18%, sob a mesma dose (O₃/DQO = 1). Considerando que a concentração [O₃] fornecida durante o ensaio 3 foi 10 g/Nm³ e no ensaio 4 de 80 g/Nm³, nota-se que a maior parte do ozônio fornecido ao ensaio 4 não foi empregado na redução de DQO.
- A redução de DQO não é um parâmetro indicado para dimensionar e otimizar o sistema de ozonização visando a remoção de BTEX ou TPH-GRO, visto que a gasolina aditivada é composta também por álcool etílico, corantes e principalmente aditivos (detergentes, dispersantes e antioxidantes) que contribuem para as altas concentrações de DQO detectadas. No entanto, a DQO passa a ser um indicador relevante na avaliação da recalcitrância global da contaminação.
- No ensaio de air stripping, aproximadamente 59% do BTEX foi removido em 17 min 30 seg, em torno de 84% em 35 min e mais de 99% em 200 min. Isto significa que, embora em diversos trabalhos os autores apontem a redução das concentrações de BTEX somente pela ação oxidante promovida pela injeção do

ozônio no sistema, seja a oxidação pelo processo de ozonólise e/ou radicalar, uma parcela significativa das concentrações de BTEX é removida simplesmente por volatilização em função da injeção de uma corrente gasosa no sistema. No entanto, a remoção do BTEX por volatilização é reduzida à medida que se reduz a vazão de corrente gasosa de ozônio injetada no sistema.

- A remoção dos compostos-alvo por volatilização não deve ser considerada como tratamento e sim transferência dos contaminantes de uma matriz ambiental para outra, não sendo, portanto, considerada forma adequada de remediação.
- A contaminação ambiental por gasolina aditivada representa um desafio à remediação e tema que requer investigações mais aprofundadas.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para pesquisas futuras com ozonização de águas subterrâneas contaminadas por gasolina aditivada, com base nos resultados obtidos no presente estudo, sugerese:

- Realizar experimentos com a aplicação de ozônio e sem a aplicação de ozônio (air stripping), nas mesmas condições operacionais do sistema, visando verificar a parcela de BTEX e de TPH-GRO removidas pelo processo volatilização e oxidado por oxidação química;
- Do ponto de vista da otimização do processo, utilizar como variáveis no Desenho de Experimentos (DoE), valores de pH iniciais ajustados (ex: 3; 7 e 10) e diferentes vazões de corrente gasosa de ozônio (0,2, 0,6 e 1 L/min), visto que para menores vazões, gera-se bolhas de menor diâmetro no difusor de microbolhas, promovendo, consequentemente, a geração de uma maior área de contato da interface gás-líquido permitindo verificar possível aumento de eficiência na remoção de hidrocarbonetos BTEX e TPH-GRO;
- Realizar ensaios de DBO em amostras coletadas antes e depois da ozonização visando compará-las com os resultados de DQO, permitindo verificar se há aumento ou redução da biodegradabilidade;
- Utilizar um reator com múltiplas câmaras, com objetivo de minimizar perda de O₃
 para fase gasosa;
- Incorporar sempre a análise de DQO e não apenas dos compostos-alvo (hidrocarbonetos de petróleo), particularmente em estudos de misturas e de combustíveis aditivados.

REFERÊNCIAS

- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15515-1: Passivo ambiental em solo e água subterrânea. Parte 1: Avaliação preliminar. Rio de Janeiro, 2007.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15515-2: Passivo ambiental em solo e água subterrânea. Parte 2: Investigação confirmatória. Rio de Janeiro, 2011.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15515-3: Passivo ambiental em solo e água subterrânea. Parte 3: Investigação Detalhada. Rio de Janeiro, 2013.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16209: Avaliação de risco a saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas. Rio de Janeiro, 2013.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16210: Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas procedimentos. Rio de Janeiro, 2013.
- ACERO, J. L. et al. *MTBE Oxidation by Conventional Ozonation and the Combination of Ozone/Hydrogen Peroxide: Efficiency of the Processes and Bromate Formation*. Environ. Sci. Technol., v.35, p. 4252–4259. 2001.
- AGUINACO, A. et al. *Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables.* Chemical Engineering Journal, v. 189-190, p. 275–282. 2012.
- ANP Agência Nacional de Petróleo. *Dados Estatísticos Mensais*. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=81705&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&147086668514 4>. Acessado em: 10 ago. 2016.
- ANP Agência Nacional de Petróleo. *Resolução ANP N°38 de 09 de dezembro de 2009 (DOU 10 de dezembro de 2009)*. Disponível em: http://www.anp.gov.br. Acessado em: 10 jan. 2017.
- ANP Agência Nacional de Petróleo. *Resolução ANP N°57 de 20 de outubro de 2011 (DOU 21 de outubro de 2011)*. Disponível em: http://www.anp.gov.br. Acessado em: 10 jan. 2017.
- ALEGRETTI, A. P; THIESEN, F. V.; MACIEL, G. P. Analytical method for evaluation of exposure to benzene, toluene, xylene in blood by gas chromatography preceded by solid phase microextraction. Journal of Chromatography B, v. 809, p. 183–187. 2004.
- BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. 4ª ed., Porto Alegre: Bookman, 844 p. 2011.

- BAHMANIA, M, The photocatalytic degradation and kinetic analysis of BTEX components in polluted wastewater by UV/H₂O₂-based advanced oxidation. Desalination and Water Treatment, v. 52, p. 3054 3062. 2014.
- BRITO, L. R. Determinação de aditivos detergentes dispersantes em gasolina utilizando a técnica do ring-oven e imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo. 2014. 153 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco. 2014.
- BUFFLE, M.; GUNTEN, U. V. Phenols and amine induced HO* generation during the initial phase of natural water ozonation. Environmental Science & Technology, v. 40, n. 9, p. 3057–3063. 2006b.
- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Decisão de Diretoria n° 263/2009P*. São Paulo: 2009. Disponível em: http://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/45/2015/06/05_camaras.pdf. Acesso em: 6 mai. 2016.
- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. O gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. São Paulo: 2001. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em: 15 ago. 2016.
- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo*. São Paulo: 2015. Disponível em:http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/45/2013/11/Texto-explicativo.pdf. Acesso em: 10 maio. 2016.
- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Ficha de Informação Toxicológica Benzeno*. São Paulo: 2012. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/benzeno.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2016.
- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Ficha de Informação Toxicológica Tolueno*. São Paulo: 2012. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/tolueno.pdf. Acesso em: 15 ago. 2016.
- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Etilbenzeno. São Paulo: 2016. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/Etilbenzeno-1.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2016.
- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Ficha de Informação Toxicológica Xilenos*. São Paulo: 2012. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/xileno.pdf Acesso em: 15 ago. 2016.
- COELHO, A. et al. *Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes*. Journal of Hazardous Materials, v. 137, p. 178 184. 2006.

- COMNINELLIS, C. et al. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R & D. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 776, n. 83, p. 769–776. 2008.
- CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília, 30 dez., 2009
- CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. Water Research, v.38, p. 1449–1456. 2004.
- CORSEUIL, H. X. et al. *Natural biorremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil*. Water Science & Technology, v. 35, p. 9 16. 1996.
- DAIFULLAH, A. H. A.; MOHAMED, M. M. Degradation of benzene, toluene ethylbenzene and p-xylene (BTEX) in aqueous solutions using UV/H₂O₂ system. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 79, p. 468 474. 2004.
- DANTAS, R. F. et al. *Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation*. Journal of Hazardous Materials, v. 150, n. 3, p. 790–794. 2008.
- DA SILVA, R.F.G. Gestão de Áreas Contaminadas e Conflitos Ambientais: o Caso da Cidade dos Meninos. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- DESHUSSES, M. A; JOHNSON, C. T. Development and Validation of a Simple Protocol To Rapidly Determine the Performance of Biofilters for VOC Treatment. Environmental Sci. Technol., v. 34, p. 461 467, 2000
- DEZOTTI, M. *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos* (Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ). Rio de Janeiro: Epapers, 360p. 2008.
- DONAIRE, P. P. R. *Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatálise heterogênea*. 2007. 101 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.
- DURÁN-MORENO, A. et al. Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pretreatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. Journal of Hazardous Materials, v. 186, n. 2-3, p. 1652–1659. 2011.
- FEAM Fundação Estadual do Meio Ambiente (MG). *Inventário de áreas contaminadas de Minas Gerais*. Minas Gerais: 2015. Disponível em:http://www.feam.br/images/stories/declaracoes_ambientais/GESTAO_AREAS_CONTAMINADAS/Invent%C3%A1rio_AC_2015.pdf>. Acesso em: 10 maio. 2016

- FEEMA Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. DZ--1841.R-2 Diretriz para o Licenciamento Ambiental e para a autorização do encerramento de postos de serviços que disponham de Sistemas de acondicionamento ou armazenamento de combustíveis, graxas, lubrificantes e seus respectivos resíduos, 2004.
- FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. Chemical Engineering Journal, v. 228, p. 944–964. 2013.
- FRANCO, M. et al. *BTEX decomposition by ozone in gaseous phase*. Journal of Environmental Management, v. 95, p. 55 60. 2012.
- GAROMA, T. et al. *Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process*. Chemosphere, v. 73, p. 825 831. 2008.
- GLAZE, W. H. *Drinking–water Treatment with Ozone*. Environmental Science Technology, v. 21, p. 224-230. 1987.
- GODARD, C. T; STREVETT, K. A. Comparison of relative rates of BTEX biodegradation using respirometry. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, v. 21, n. 1, p. 11-18. 2001.
- GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications. 2^a. ed, Weinheim: Wiley-VCH, 362 p. 2010.
- GRAUPNER, O. et al. *Gasoline additives*. US 20050172545 A1, 14 mar. 2003, 11 ago. 2005.
- INEA Instituto Estadual do Ambiente. Norma Operacional NOP-05 Licenciamento ambiental e encerramento de postos revendedores de combustíveis líquidos e gás natural, 2013.
- INEA Instituto Estadual do Ambiente. Norma Operacional NOP-06 Norma Operacional para Avaliação Ambiental da Qualidade do Solo e Água Subterrânea em Postos de Serviços, 2015.
- IKEHATA, K. et al. Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I). Ozone: Science & Engineering, v. 27, n. 2, p. 83–114. 2005.
- KAIPPER, B. I. A. Influência do etanol na solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos contaminados por óleo diesel, 2003. 199 f. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- KASPRZYK-HORDERN, B.; ANDRZEJEWSKI, P.; NAWROCKI, J. Catalytic Ozonation of Gasoline Compounds in Model and Natural Water in the Presence of

- Perfluorinated Alumina Bonded Phases. Ozone: Science & Engineering, v.27, n. 4, p. 301-310, 2005.
- KELEMEN, S. R. et al. Gasoline additives for reducing the amount of internal combustion engine intake valve deposits and combustion chamber deposits. US 20030167680 A1, 19 nov. 2002, 11 set. 2003.
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. et al. *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes.* Environment International, v. 35, n. 2, p. 402–417. 2009.
- KUHN, M. E. Estudo do aumento da biodegradabilidade da água de produção de petróleo por oxidação quimica com ozônio. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.
- LAOKIAT, L. et al. Photocatalytic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) using transition metal-doped titanium dioxide immobilized on fiberglass cloth. Korean J. Chem. Eng., v. 29, p. 377 383. 2012.
- LEITNER, N. et al. Oxidation of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) and Ethyl Tert-Butyl Ether (ETBE) by Ozone and Combined Ozone/ Hydrogen Peroxide. Ozone Sci. Eng., v. 16, p. 41–54. 1994.LIANG, S. et al. Oxidation of MTBE by Ozone and Peroxone Processes. JAWWA, v. 91, p.104–114. 1999.
- LIANG, S. et al. *Treatability of MTBE-Contaminated Groundwater by Ozone and Peroxone*. JAWWA, v.93, p. 110–120. 2001.
- LIMA, K. M. G. Sensores Ópticos e Instrumentação para Determinação de Contaminantes em Águas. 2009. 147 f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.
- LUCAS, M. S; PERES, J. A.; PUMA, G. L. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. Separation and Purification Technology, v. 72, n. 3, p. 235–241. 2010.
- MARCHETTI, M. D. Tratamento de águas subterrâneas contaminadas com BTEX utilizando processo oxidativo de fenton. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- MEDEIROS, A. R. B. Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado à técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- Ministério da Saúde. Risco Químico Atenção à Saúde dos Trabalhadores Expostos ao Benzeno. Brasilia: 2006. Disponível em:

- http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/risco_saude_trabalhadores_expostos_benzeno.pdf Acesso em: 10 jan. 2017.
- Ministério da Saúde. Portaria MS n° 2914. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, Brasilia, 14 dez. 2011.
- MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL. MPF e MP/RJ obtêm decisão que obriga CSN a adotar medidas de controle em áreas de Volta Redonda. 2016. Disponível em: http://www.mpf.mp.br/rj/sala-de-imprensa/noticias-rj/mpf-e-mp-rj-obtem-decisao-que-obriga-csn-a-adotar-medidas-de-controle-em-areas-de-volta-redonda>. Acesso em: 24 mai. 2016.
- NETTO, A. D. P. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): Uma revisão metodológica. Química Nova, v.6, p.765-773. 2000.
- OLIVEIRA, R. G. R. Avaliação da utilização de lodo ativado e do processo de ozonização na remediação de águas subterrâneas oriundas de sistemas pump and treat. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. The Science of the Total Environment, v. 409, n. 20, p. 4141–4166. 2011.
- PACHECO, M.; SANTOS, M. A. Biotransformation, endocrine, and genetic responses of Anguilla anguilla L. to petroleum distillate products and environmentally contaminated waters. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.49, p. 64–75. 2001.
- PINTO, V. S. et al. Use of ¹H NMR and chemometrics to detect additives present in the Brazilian commercial gasoline. Fuel, v. 182, p. 27 33. 2016.
- POPHALI, G. R. et al. *Treatment of refractory organics from membrane rejects using ozonation*. Journal of Hazardous Materials, v. 189, n. 1-2, p. 273–277. 2011.
- POLLICE, A. et al. Removal of nalidixic acid and its degradation products by an integrated MBR-ozonation system. Journal of Hazardous Materials, v. 203-204, p. 46–52. 2012.
- PREETHI, V. et al. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. Journal of Hazardous Materials, v. 166, n. 1, p. 150–154. 2009.
- PROTIMIZA EXPERIMENTAL DESIGN. Disponível em: http://experimental-design.protimiza.com.br/. Acesso em: 28 out. 2016.
- REAL, F. J.; BENITEZ, F. J.; RODRÍGUEZ, C. *Elimination of Benzene and Chlorobenzenes by Photodegradation and Ozonation Processes*. Chemical Engineering Communications, v. 194, p. 811–827. 2007.

REBOUÇAS, A. C; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação, 2ª ed, São Paulo: Escrituras Editora, 748 p. 2002.

RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA. Brasília: Ministério de Minas e Energias, 2016.

REUNGOAT, J. et al. Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. Water Research, v. 44, n. 2, p. 625–637. 2010.

RIBEIRO, T. F. S. Avaliação da ozonização e O₃/UV seguido de membranas para o reúso de efluentes da indústria do petróleo. 2012. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

RODRIGUES JR., J. J. Proposta Metodológica para Gerenciamento de Áreas Contaminadas: uma Aplicação no estado do Rio de Janeiro. 2003. 132 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos & otimização de processos. 2ª ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé & Amor, 358p. 2009.

RODRIGUES, R. V. et al. *Deleterious effects of water-soluble fraction of petroleum, diesel and gasoline on marine pejerrey Odontesthes argentinensis larvae*. Science of the Total Environment v.408, p. 2054–2059. 2010.

RODRÍGUEZ, E. M. et al. *Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water.* Journal of Environmental Management, v. 127, p. 114–124. 2013.

SAFARZADEH-AMIRI, A. O_3/H_2O_2 treatment of methyl-tert-butyl ether (mtbe) in contaminated waters. Water Research, v. 35, n. 15, p. 3706 – 3714. 2001.

SALLA, M. R. Sistema de ozonização em esgoto de reator anaeróbico: estudo da hidrodinâmica e das respostas oscilantes de DQO. 2006. 168 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006.

SANGKHUN, W. et al. *Photocatalytic degradation of BTEX using W-doped TiO*² *immobilized on fiberglass cloth under visible light*. Superlattices and Microstructures, v. 52, p. 632 – 642. 2012.

SANTOS, A. P F. Desenvolvimento de métodos para separação e identificação do biodiesel e/ou óleo vegetal no óleo diesel e de aditivos em gasolina. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímicas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

- SANTOS, A. P. F. et al. Quantification of detergent-dispersant additives in gasoline by size-exclusion chromatography and thermogravimetry. Fuel, v. 194, p. 166 170. 2017
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. Environmental Organic Chemestry. 3^a Ed, Nova York: John Wiley & Sons, 1026p. 2016.
- SIEVERS, M. *Advanced Oxidation Processes*. Earth Systems and Environmental Sciences: Treatise on Water Science, v. 4, p. 377-404. 2011.
- SILHAROVA, K. et al. Reducing of organic petroleum compounds in water by ozonation/uv processes. In: INTERNATIONAL PETROLEUM CONFERENCE, 45., 2011, Bratislava, Slovak Republic.
- SILVA, A. S. A. Ensaios de tratabilidade de águas residuárias da indústria de piso de madeira por processos oxidativos avançados: ozônio e UV-C. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2014.
- SILVA, R. et al. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. Fuel, v.84, p.951 959. 2005.
- SNYDER, S. A. et al. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. Ozone: Science & Engineering, v. 28, n. 6, p. 445–460. 2006.
- SOUZA, S.; BONILLA, K. A. S.; SOUZA, A. A. U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 179, n. 1-3, p. 35–42. 2010.
- STEVENSON, P. R. et al. *Quaternary ammonium salt of a Mannich compound*. US 7906470 B2, 1 set. 2006, 15 mar. 2011.
- SUTHERLAND, J.; ADAMS, C.; KEKOBAD, J. Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters. Water Research, v. 38, p. 193 205. 2004.
- TALEI, M.; MOWLA, D.; ESMAEILZADEH, F. Ozonation of an effluent of oil refineries for COD and sulfide removal. Desalination and Water Treatment, v. 56, p. 1648-1656, 2014.
- TIBURTIUS, E. R. L. Remediação de solos e águas contaminadas por compostos orgânicos voláteis (BTX), utilizando processos fenton e lavagens com biosurfactantes. 2008. 179 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) Faculdade de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. *Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes*. Journal of Hazardous Materials, v. 126, p. 86 90. 2005.

- USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. 2ª ed., Cincinnati, 49p. 1997.
- ZIMMERMANN, S. G. et al. *Kinetic assessment and modelling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: micropollutant oxidation, byproduct formation and disinfection.* Water Research, v. 45, p. 605–617. 2011.
- ZOU, L.; ZHU, B. *The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 196, n. 1, p. 24–32. 2008.
- WALKER, A. et al. Ozonation of Soluble Organics in Aqueous Solutions Using Microbubbles. Ozone: Science & Engineering, v.23, n.1, p.77-87. 2001.
- WEELINK, S. A. B.; VAN EEKER, M. H. A.; STAMS, A. J. M. et al. *Degradation of BTEX by anaerobic bacteria: physiology and application*. Rev. Environ Sci Biotechnol, v. 9, p. 359 385. 2010.
- WU, Z. et al. Removal of blue-green algae using the hybrid method of hydrodynamic cavitation and ozonation. Journal of Hazardous Materials, v. 235-236, p. 152–158. 2012.