

**CELSO FERRARI JUNIOR**

**DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DERIVADOS DA GASOLINA EM  
MEIO AQUOSO POR PROCESSO FOTO-FENTON.**

**São Caetano do Sul**

**2014**

**CELSO FERRARI JUNIOR**

**DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DERIVADOS DA GASOLINA EM  
MEIO AQUOSO POR PROCESSO FOTO FENTON.**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia  
Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de  
Tecnologia para Obtenção do Título de Mestre em  
Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos  
da Indústria Química.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

**São Caetano do Sul**

**2014**

Ferrari, Celso Junior

Degradação de compostos orgânicos derivados da gasolina em meio aquoso por processo foto Fenton / Celso Ferrari Junior – São Caetano do Sul, SP: CEUN-EEM, 2014.

92 p.

Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2014.

Orientador Prof. Dr. José Luiz Fejfar.

1. Degradação de compostos derivados da gasolina
2. Processo foto-Fenton I. Ferrari, Celso Junior. II. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha mãe Tunia, ao meu pai Celso, e meu irmão Nicolas por sempre me apoiarem em todos os momentos da minha vida e por me mostrarem como a união de uma família é mais forte do que tudo.

A minha noiva Marcela por me apoiar, me alegrar e me entender em todos os momentos.

Ao prof. Dr. José Luiz Fejfar por ter me orientado e me ajudado sempre que precisei.

À Inês Aparecida Santana pelas análises efetuadas, e ao aluno de iniciação científica Arthur Gomes Trellese pelos muitos ensaios no reator batelada; agradeço o auxílio inestimável na elaboração da parte prática deste trabalho.

Agradeço aos ex-alunos: Daniel Stefan Pourrat Feingold, Felipe Monari Hernanz, Muriel Galvão, e Rafael Stefano Dias cujo trabalho de graduação no reator contínuo serviu de início para esta dissertação.

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”*

*(Isaac Newton)*

## RESUMO

Este estudo investigou a remoção dos compostos orgânicos presentes na gasolina, com destaque para os aromáticos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros dos xilenos) devido a sua alta toxicidade, em água, utilizando processos oxidativos avançados (POA) – foto-Fenton. Os experimentos foram realizados empregando-se contaminação simulada em água destilada com, aproximadamente, 0,1% de gasolina (contendo 20% de etanol). A remoção dos hidrocarbonetos solubilizados em água destilada foi investigada em dois fotoreatores: um reator batelada com recirculação, volume alimentado de 1,5 litros e em 8 reatores de fluxo contínuo, com volume de 0,25 litros em cada reator, ligados sequencialmente. Para obtenção da melhor condição experimental foi aplicado o planejamento fatorial (DOE)  $2^2$  variando-se as concentrações de: peróxido de hidrogênio (de 340 a 680 mg/L) e íons  $\text{Fe}^{2+}$  (de 40 a 80 mg/L). Cada condição experimental foi feita em duplicata. Para monitorar a eficiência do POA foram analisados: o Carbono Orgânico Total Avançado (COT) e o consumo do peróxido de hidrogênio. Foi possível, usando-se os 8 reatores de fluxo contínuo e empregando-se concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio 680 mg/L, íons  $\text{Fe}^{2+}$  40 mg/L,  $\text{COT}_0$  62,4 mg/L, remover, em média, 87,3 % da matéria orgânica presente inicialmente.

Palavras chave: Gasolina, água, BTEX, POA, foto-Fenton.

## ABSTRACT

This study investigated the removal of organic compounds present in gasoline, especially for the aromatics BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers) due to its high toxicity, in water, using Advanced Oxidation Process (AOP) – foto-Fenton. The experiments were performed using simulated contamination in distilled water with, approximately, 0,1% of gasoline (with 20% of ethanol). The removal of hydrocarbons solubilized in distilled water was investigated in two photoreactors: a batch reactor with recirculation, volume fed of 1,5 liters and in 8 continuous flow reactors, volume of 0,25 liters in each reactor, sequentially connected. The design of experiments (DOE)  $2^2$  was applied to obtain the best experimental condition alternating the concentration of: hydrogen peroxide (from 340 to 680 mg/L) and  $\text{Fe}^{2+}$  ions (from 40 to 80 mg/L). Each experimental condition was carried out in duplicate. To monitor the AOP efficiency the Total Organic Carbon (TOC) and consumed hydrogen peroxide was analyzed. It was possible to remove the average of 87,3% of the total organic matter present initially using the 8 continuous flow reactors with initial concentration of hydrogen peroxide 680 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$  ions 40 mg/L,  $\text{TOC}_0$  62,4 mg/L.

Key words: Gasoline, water, BTEX, AOP, Photo-Fenton.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Motor CFR .....	17
Figura 2: Distribuição de derivados energéticos, em 2012. ....	20
Figura 3: Vendas de Gasolina tipo A entre 2003-2012 .....	21
Figura 4: Vendas de tipo C entre 2003 e 2012 .....	21
Figura 5: Estrutura do benzeno proposta por Kekulé .....	22
Figura 6: <i>o</i> -xileno, <i>m</i> -xileno e <i>p</i> -xileno, respectivamente. ....	23
Figura 7: Composição química da gasolina tipo A .....	24
Figura 8: Estruturas dos componentes do BTEX .....	25
Figura 9: Proporção mássica entre os BTEX na gasolina .....	25
Figura 10: Ciclo hidrológico.....	35
Figura 11: Distribuição de água no planeta .....	36
Figura 12: Forma como a gasolina chega até o solo e água subterrânea.....	38
Figura 13: Corrosão em parede de um tanque de armazenagem subterrâneo .....	39
Figura 14: Pluma contaminada com BTEX.....	39
Figura 15: Acidentes ambientais atendidos pela CETESB .....	40
Figura 16: Acidentes ambientais em postos de combustíveis .....	41
Figura 17: Combustíveis em acidentes ambientais de postos de combustíveis.....	42
Figura 18: Preenchimento da coluna para avaliação de BRPs .....	45
Figura 19: Eletroremediação .....	47
Figura 20: Remoção do COT com diferentes adições de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
Figura 21: Reator batelada com recirculação empregado no estudo de POA .....	54
Figura 22: Reator contínuo empregado no estudo de POA .....	54
Figura 23: Analisador de COT .....	55
Figura 24: Superfície de resposta no reator batelada com recirculação .....	68
Figura 25: Superfície de resposta no reator contínuo .....	72
Figura 26: Cromatograma obtido no ensaio em reator batelada empregando-se concentrações iniciais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 680 mg/L e Fe <sup>2+</sup> 80 mg/L no tempo inicial (t = 0).....	74
Figura 27: Cromatograma obtido no ensaio em reator batelada empregando-se concentrações iniciais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 680 mg/L e Fe <sup>2+</sup> 80 mg/L em 1 minuto de reação. ....	74
Figura 28: Cromatograma obtido no ensaio em reator batelada empregando-se concentrações iniciais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 680 mg/L e Fe <sup>2+</sup> 80 mg/L em 60 minutos de reação. ....	74



Figura 29: Cromatograma obtido no ensaio em reator batelada empregando-se concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  80 mg/L em 120 minutos de reação. .... 75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Compostos químicos x Número de Octanas.....	18
Tabela 2: Principais Hidrocarbonetos encontrados na gasolina tipo A.....	26
Tabela 3: Especificação da Gasolina tipo C .....	27
Tabela 4: Valores orientadores para benzeno.....	31
Tabela 5: Valores orientadores para etilbenzeno.....	32
Tabela 6: Valores orientadores para tolueno .....	33
Tabela 7: Valores orientadores para xileno .....	34
Tabela 8: Distribuição de Água no Planeta .....	35
Tabela 9: Valores máximos permitidos de BTEX em Águas Subterrâneas .....	37
Tabela 10: Valores de solubilidade de BTEX em água.....	37
Tabela 11: Resultados de BRP .....	46
Tabela 12: Reagentes utilizados no laboratório.....	52
Tabela 13: Níveis do DOE.....	59
Tabela 14: Coeficientes de contrastes .....	60
Tabela 15: Análise de Variância.....	60
Tabela 16: Remoção de COT em reator batelada e contínuo, variando-se as concentrações iniciais de peróxido de $H_2O_2$ e $Fe^{2+}$ , aplicando-se POA.....	63
Tabela 17: Análise estatística da remoção de COT no reator batelada com recirculação (95% significância) .....	67
Tabela 18: Análise estatística da remoção de COT no reator contínuo (95% significância) ...	71
Tabela 19: Conversão dos BTEX no reator batelada. Concentrações iniciais: $H_2O_2$ 680 mg/L e $Fe^{2+}$ 80 mg/L.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> (Análise de Variância)
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BRP	Barreiras Reativas Permeáveis
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DOE	<i>Design of Experiments</i> (Planejamento de experimentos)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FEP	Copolímero de polietileno e polipropileno fluorados
FENABRAVE	Federação Nacional da Distribuição de Veículos Automotores
FIT	Ficha de Informação Toxicológica
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IO	Índice de Octano
IR	Espectrofotometria na região do Infravermelho
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
IAD	Índice Antidetonante
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MON	<i>Motor Octane Number</i>
MTBE	Metil Terc Butil Éter
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
NO	Número de Octanas
NBR	Norma Brasileira
POA	Processos Oxidativos Avançados
QAV	Querosene de Aviação
RON	<i>Research Octane Number</i>
RVP	<i>Reid Vapor Pressure</i>
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>

UV	Ultravioleta
VM	Valor Máximo
VMP	Valor Máximo Permitido

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	HISTÓRICO DA GASOLINA.....	17
2.2	PRODUÇÃO NACIONAL DE GASOLINA.....	19
2.3	HISTÓRICO DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS.....	22
2.4	COMPOSIÇÃO DA GASOLINA.....	24
2.5	TOXICOLOGIA.....	28
2.5.1	GASOLINA.....	29
2.5.2	BENZENO .....	29
2.5.3	ETILBENZENO .....	31
2.5.4	TOLUENO .....	32
2.5.5	XILENO .....	33
2.6	CICLO HIDROLÓGICO.....	34
2.6.1	CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR BTEX.....	38
2.7	PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE GASOLINA.....	42
2.7.1	PROCESSOS BIOLÓGICOS .....	42
2.7.2	PROCESSOS IN SITU E EX SITU .....	44
2.7.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1	REAGENTES .....	52
3.2	CONTAMINAÇÃO SIMULADA DE ÁGUA COM GASOLINA.....	53
3.3	REATORES.....	53
3.4	MÉTODOS .....	55
3.4.1	DETERMINAÇÃO DO pH.....	55
3.4.2	DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	55
3.4.3	DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	56

3.4.4	DETERMINAÇÃO POR CG/MS .....	57
3.4.5	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA.....	58
3.4.6	DETERMINAÇÃO DAS EQUAÇÕES DO DOE.....	59
3.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	61
3.5.1	REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO .....	61
3.5.2	REATOR CONTÍNUO .....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	63
4.1	REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO.....	64
4.2	REATOR CONTÍNUO.....	68
4.3	ANÁLISE POR CG/MS .....	73
4.4	TEMPO DE RESIDÊNCIA.....	75
5	CONCLUSÕES .....	78
	REFERÊNCIAS .....	79
	APÊNDICE A – Resultados reator batelada com recirculação .....	84
	APÊNDICE B – Resultados reator contínuo .....	86
	ANEXO 1 – Trecho da lei N° 8.723 de outubro de 1993.....	88
	ANEXO 2 – Portaria MAPA N°678 .....	89
	ANEXO 3 – Publicação do DOU de 01/03/2013 .....	90
	ANEXO 4 – Portaria MAPA N° 143 .....	91
	ANEXO 5 – Tabela F de Snedecor .....	92

# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a indústria automotiva brasileira apresentou grande crescimento de vendas. Dados da Federação Nacional da Distribuição de Veículos Automotores (FENABRAVE, 2012) mostram que a produção nacional de automóveis em 2003 era de 1.351.497 veículos/ano e no ano de 2011 este número mais do que dobrou para 3.425.437 veículos/ano. Este é um dos reflexos do crescimento econômico do Brasil, que no ano de 2011, apresentou o 6º maior PIB do mundo, e que com o crescente aumento da economia nacional pode fazer com que a demanda por novos carros aumente no futuro.

Para suprir o aumento da produção de veículos é necessário que haja uma maior quantidade de postos de gasolina a fim de fornecer a principal matriz energética dos veículos, o combustível. Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2014), o Brasil possuía, até o final de 2012, um total de 39.450 postos revendedores. Somente na região sudeste (Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro e São Paulo) este número era de 16.182 postos (41% dos postos no Brasil).

Segundo Corseuil (1997) na composição da gasolina estão presentes os hidrocarbonetos monoaromáticos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), que são classificados como perigosos por serem depressores do sistema nervoso central, podendo causar leucemia em casos de exposição crônica. Na composição da gasolina, os BTEX são os constituintes que tem maior solubilidade em água gerando maior risco de contaminação dos corpos d'água em caso de vazamento acidental. Por isso se torna importante evitar que estes compostos entrem em contato com lençóis freáticos, em casos de derramamentos, para que não afetem a potabilidade da água.

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2010) no ano de 2010 foram registrados 25 acidentes emergenciais por contaminações de gasolina. Os acidentes relacionados pela CETESB ocorreram em postos, durante o transporte rodoviário e durante o armazenamento. Neste mesmo ano também foi registrado o rompimento de um duto que transportava gasolina no município de Mogi das Cruzes responsável pelo vazamento de 180.000 litros de gasolina, atingindo solo, flora, fauna e água. A água produzida é considerada uma significativa fonte de contaminação de hidrocarbonetos na exploração de gás e petróleo

nas plataformas em alto mar. Entre os diversos contaminantes encontrados na água produzida, como por exemplo: metais pesados, hidrocarbonetos, fenol, etc., estão presentes os BTEX. Lee e Neff (2011) relatam que somente no ano 2003 aproximadamente 800 milhões de m<sup>3</sup> de água produzida foram descarregados em alto mar. Até hoje não se sabe ao certo qual será o impacto do acúmulo destes contaminantes no ecossistema.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação de hidrocarbonetos derivados da gasolina, por meio do tratamento químico denominado foto-Fenton. A formação de produtos de oxidação também foi objetivo de estudo por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. O estudo abrangeu a contaminação simulada de água destilada, com gasolina tipo C contendo 20% de etanol sem aditivos em dois tipos de reatores – batelada com recirculação e reator contínuo.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 HISTÓRICO DA GASOLINA

Na década de 1920 o controle de detonação de combustíveis se tornou um importante parâmetro para o desenvolvimento dos motores de combustão interna. No ano de 1928 o *Cooperative Fuel Research Committee* (CFR) encomendou à Waukesha Motor um motor que tivesse taxa de compressão variável a fim de caracterizar a resistência à detonação do combustível (BRUNETTI, 2012).

Assim foi criado o motor CFR (figura 1) que é um motor monocilíndrico com taxa de compressão variável e um medidor de batidas do motor por unidade de tempo também chamado de *knockmeter* (IBP, 2012).

**Figura 1:** Motor CFR



**Fonte:** PENSALAB. Dresser Waukesha. Produtos para laboratório. Disponível em: <<http://www.pensalab.com.br>>. Acesso em: 26 de novembro de 2013.

A capacidade de a gasolina automotiva resistir à detonação (IAD) é um dos principais parâmetros para avaliar a qualidade da gasolina e é medida a partir do Índice de Octano (ou octanagem). O Índice de Octano é uma escala de 0 a 100 onde 0 representa o combustível com mesmo poder antidetonante que o n-heptano, e 100 representa o combustível com mesmo poder antidetonante que o 2,2,4 trimetil pentano (iso-octano). O valor de 0 foi dado ao

n-heptano, por possuir um baixo poder antidetonante, ou seja, maior tendência de detonação. Esta escala foi criada em 1926 pelo Dr. Graham Edgar e possibilitava a avaliação de combustíveis com índices de octano entre 0 e 100. Posteriormente, o uso de aditivos químicos e novos processos de refino fez com que esta escala fosse ampliada. Hoje sabe-se que o uso de aromáticos na composição da gasolina aumenta a sua octanagem (IBP, 2012). Na tabela 1 estão listadas algumas composições químicas de parafinas, iso-parafinas, olefinas e aromáticos e seus respectivos Número de octanas (NO):

**Tabela 1:** Compostos químicos x Número de Octanas

Parafinas	NO	Iso-parafinas	NO	Olefinas	NO	Aromáticos	NO
n-butano	113	2-metilpropano	121	2-penteno	146	Benzeno	94
n-pentano	64	2-metilbutano	102	2-metilbuteno-2	158	Tolueno	118
n-hexano	20	2-metilpentano	80	3-metilpenteno-2	153	Etilbenzeno	115
n-heptano	0	3-metilpentano	83	ciclopenteno	148	meta-xileno	143
n-octano	-17	2-metilhexano	41	metilciclopentano	165	para-xileno	140
n-decano	-39	3-metilhexano	56	1,3-ciclopentadieno	183	orto-xileno	114
n-dodecano	-89	2,2-dimetilpentano	91	diciclopentadieno	198	3-etiltolueno	150
n-tetradecano	-94	2,2,3-trimetilbutano	112			1,3,5-trimetilbenzeno	153
		2,2,4-trimetilpentano	100			1,2,4-trimetilbenzeno	136

**Fonte:** ROCHA, Elaine da Luz. Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais. Rio de Janeiro, 2003. 21 p.

O IAD é diretamente influenciado pela composição química da gasolina. Quando a gasolina possuir uma alta concentração de longas cadeias de hidrocarbonetos parafínicos o IAD será baixo. Quando a composição química da gasolina possuir alta concentração de aromáticos, isoparafinas e olefinas, o IAD será alto (IBP, 2012).

Em 1921 foi iniciado o uso do chumbo tetraetila na gasolina com a função de aumentar sua octanagem, mas seu uso somente se intensificou em 1929. Nesta mesma época o chumbo não era considerado perigoso, então não havia restrições ao seu uso (ULLMANN'S, 1990). Somente a partir dos anos 70 iniciaram discussões sobre a retirada do chumbo tetraetila e chumbo tetrametila da composição da gasolina, pois seu uso causava contaminação do solo, da água e do ar. Alguns estudos relataram que foram encontrados níveis mais altos de chumbo próximo a rodovias, quando comparados com pontos de coleta mais distantes das rodovias. Como esta transição não foi fácil, esta mudança somente se iniciou de fato por volta dos anos 90 (PANTAROTO, 2007).

Em 1992 o chumbo estava totalmente eliminado da gasolina automotiva no Brasil. Os compostos de chumbo tetraetila e tetrametila foram substituídos pelo etanol, que além de

substituí-los fez com que a gasolina reduzisse a emissão de monóxido de carbono. Hoje o teor máximo de chumbo presente na gasolina brasileira não pode ser superior a 0,005 g/L (PANTAROTO, 2007).

Nos Estados Unidos o substituto encontrado para o chumbo tetraetila e tetrametila foi o Éter Metil-T-Butílico (MTBE), que também possui a característica de melhorar a octanagem da gasolina. Ele começou a ser usado na composição da gasolina em 1979 empregando-se uma mistura de 1 e 8% (BARCELÓ, 2007).

Conforme a EPA (2013), o MTBE teve sua concentração reduzida na composição da gasolina a partir de 2005 porque foi detectado em águas subterrâneas, devido a vazamentos de tanques subterrâneos de gasolina. Na maioria dos casos a concentração de MTBE encontrada ficou abaixo dos limites para se tornar um caso de problema de saúde pública. O principal problema do MTBE foi que este composto faz com que o gosto e o odor da água ficassem desagradáveis, mesmo em baixas concentrações. A partir do ano de 2005 grande parte do MTBE usado na gasolina americana foi substituído por etanol.

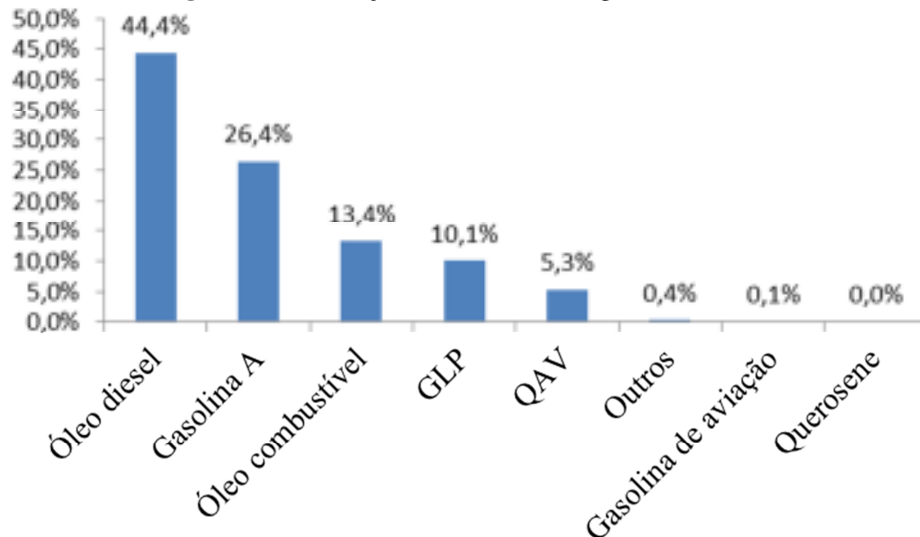
No Brasil, o AEAC (álcool etílico anidro combustível) começou a ser adicionado na gasolina em 1931, com a adição de 5% (v/v). Em 1966 esta porcentagem aumentou para 10%, e em meados dos anos 80 como a produção de álcool etílico excedia o consumo foi proposta a adição de 22% de AEAC à gasolina. Conforme Lei N° 8.723 de Outubro de 1993 (Anexo 1) foi fixada a adição de um percentual de 22% de AEAC à gasolina. Também conforme trecho desta mesma lei fica permitido ao poder executivo aumentar este percentual para vinte e cinco por cento ou diminuí-lo até vinte por cento (AMBROZIN, 2009).

## **2.2 PRODUÇÃO NACIONAL DE GASOLINA**

No ano de 2012 o Brasil produziu um total de 2,1 milhões de barris/dia, que correspondem a aproximadamente 341,7 milhões m<sup>3</sup>/dia. Neste mesmo ano a produção mundial de petróleo foi de 86,2 milhões barris/dia. A produção de petróleo no Brasil representou 2,5% do total mundial. Esta produção fez com que o país ocupasse a 13° colocação no ranking mundial de produtores de petróleo no ano de 2012 (ANP, 2014).

Neste mesmo ano a produção brasileira de derivados do petróleo foi 120 milhões de m<sup>3</sup>, que equivalem a aproximadamente 735,1 milhões de barris/dia. Deste valor 85,3% (102,5 milhões de m<sup>3</sup>) correspondem os derivados energéticos, que são distribuídos conforme a figura 2. Entre os derivados não energéticos estão: asfalto, coque, nafta, óleo lubrificante, parafina e solventes (ANP, 2014).

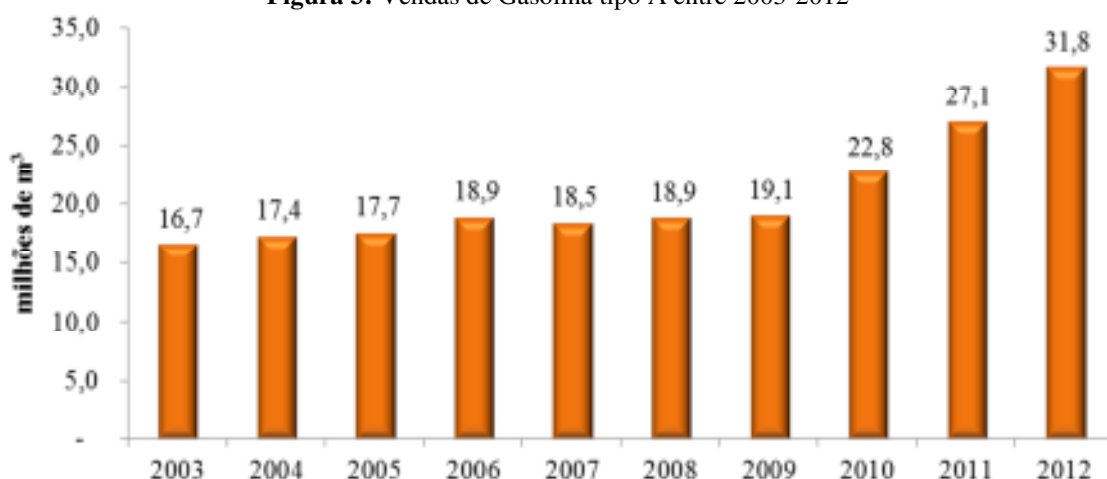
**Figura 2:** Distribuição de derivados energéticos, em 2012.



**Fonte:** Adaptado de ANP. Dados Estatísticos. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – índice. **Anuário Estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2013**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 26 de janeiro de 2014.

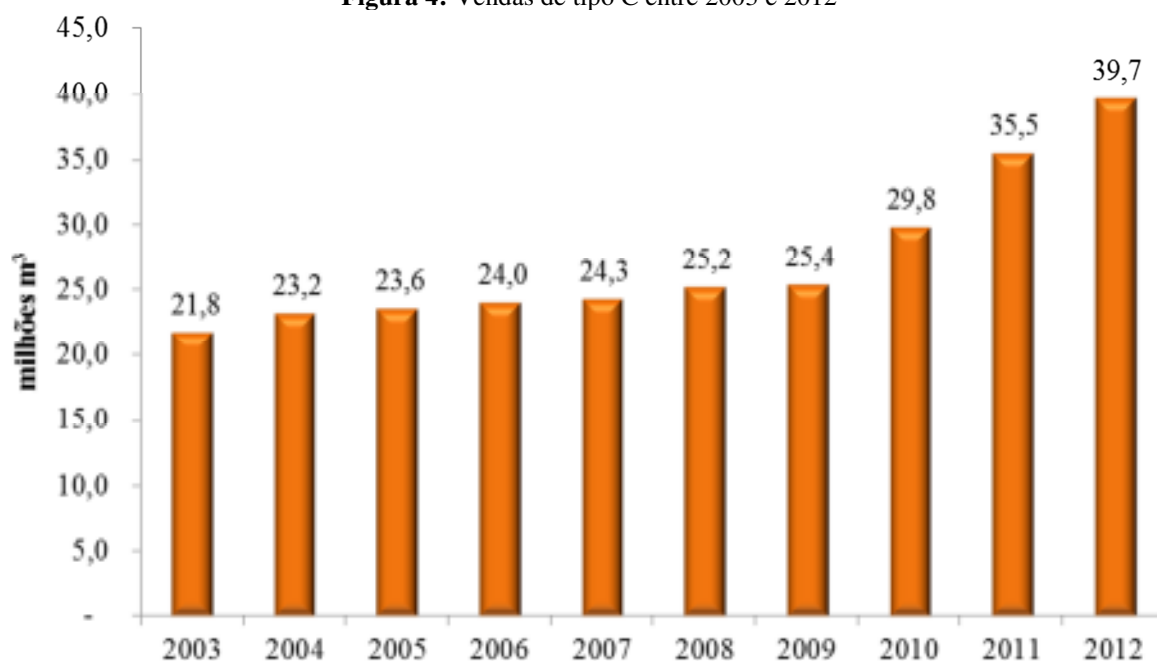
Dentre os derivados energéticos a porcentagem de 26,4% da gasolina tipo A equivale à produção nacional de 27,1 milhões de m<sup>3</sup> (ANP, 2014).

O consumo de gasolina tipo A foi maior do que o produzido, devido à alta demanda por esta fonte de combustível. Como pode ser observado na figura 3, de 2009 até 2012 houve um aumento de 66,6% nas vendas deste combustível (ANP, 2014).

**Figura 3:** Vendas de Gasolina tipo A entre 2003-2012

**Fonte:** Adaptado de ANP. Dados Estatísticos. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – índice. **Anuário Estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2013.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 26 de janeiro de 2014.

Já as vendas da gasolina tipo C (figura 4) sofreram um aumento menos expressivo (53,3%) no período entre 2009 e 2012, por que entre os anos de 2007 e 2010 a adição de AEAC à gasolina foi fixada em 25% (Anexo 4) e em janeiro de 2010 este valor abaixou para 20% (Anexo 2).

**Figura 4:** Vendas de tipo C entre 2003 e 2012

**Fonte:** Adaptado de ANP. Dados Estatísticos. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – índice. **Anuário Estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2013.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 26 de janeiro de 2014.

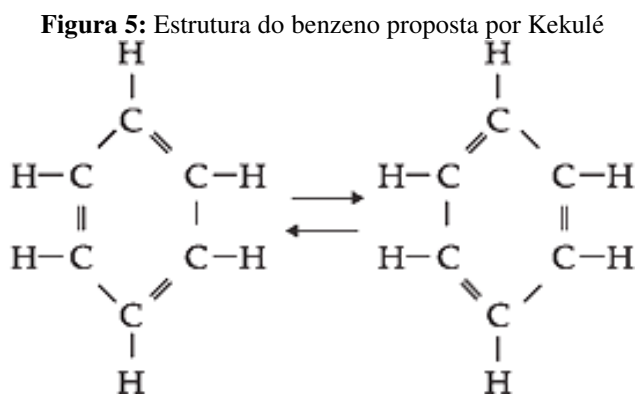
É importante destacar que no período entre 2009 e 2012 o preço médio do álcool aumentou de R\$ 1,485 para R\$ 1,943 (aumento de 30,8%) e o preço médio da gasolina aumentou de

R\$ 2,511 para R\$ 2,736 (aumento de 9,0%). Isto também ajuda a compreender o aumento pela demanda deste combustível nos últimos anos (ANP, 2014).

### 2.3 HISTÓRICO DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS

Em 1825 o cientista inglês Michael Faraday aqueceu óleo de baleia e encontrou um líquido incolor (ponto de ebulição = 80,1°C) que tinha a fórmula empírica CH. Este composto colocou um problema para a teoria de que o carbono teria que ter quatro valências para outros átomos. Este composto também tinha uma estabilidade incomum sendo bastante inerte. Esta molécula foi nomeada de benzeno (VOLLHARDT, 1999).

Em 1865, Augusto Kekulé demonstrou que o benzeno era formado por uma cadeia de carbonos que se fechava em forma de anel e que o benzeno poderia apresentar duas estruturas alternadas que estariam em equilíbrio<sup>1</sup> e que não poderiam ser separadas, conforme mostrado na figura 5 (MORRISON, 1983).



**Fonte:** MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. Tradução de M. Alves da Silva. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983. 703 p.

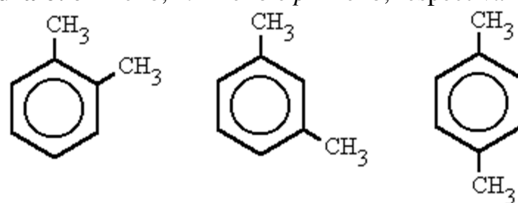
Em 1837, P. S. Pelletier e P. Walter isolaram o tolueno durante a preparação de gás de hulha a partir da resina de pinheiro. Em 1841, H. Sainte-Claire-Deville conseguiu isolar o tolueno através da destilação seca do bálsamo de tolu (um material sólido extraído do tronco de

<sup>1</sup> Hoje chamamos esse fenômeno de ressonância, não se tratando de equilíbrio químico. Na realidade o benzeno apresenta uma só estrutura em que as ligações carbono carbono estão entre a ligação simples e a dupla. O fenômeno da ressonância torna a molécula mais estável.

*myroxylon balsamum Harms var. genium*). E por último, em 1849 C. B. Mansfield identificou o tolueno em alcatrão de hulha (ULLMANN'S, 1996).

O xileno foi isolado em 1850 por Cahours através da madeira, mas somente em 1855 foi detectado no alcatrão de hulha por Ritthausen e Church. O nome xileno vem do grego (xylon) que significa madeira. Somente em 1865 que Ernest e Fitting identificaram que o xileno não consistia somente em uma única forma, pois o xileno encontrado no alcatrão de hulha era diferente do xileno sintetizado a partir do tolueno. Assim chamaram esta molécula de "metil tolueno" (*p*-xileno). A figura 6 mostra a estrutura dos três isômeros do xileno (ULLMANN'S, 1996):

**Figura 6:** *o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno, respectivamente.



**Fonte:** MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. Tradução de M. Alves da Silva. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983. 762 p.

Noelting e Palmar isolaram o etilbenzeno em 1891, e Moschner foi responsável pela primeira síntese de etilbenzeno puro a partir do ácido etilbenzeno sulfônico (ULLMANN'S, 1987).

Os cientistas Jago Crafts e Carlos Friedel, no ano de 1877, descobriram a reação que levaria o nome de ambos, a reação de Friedel-Crafts. Esta reação permite a inserção de um grupo alquila em um anel aromático formando, por exemplo, benzenos alquilados como o etilbenzeno a partir do benzeno (MORRISON, 1983).

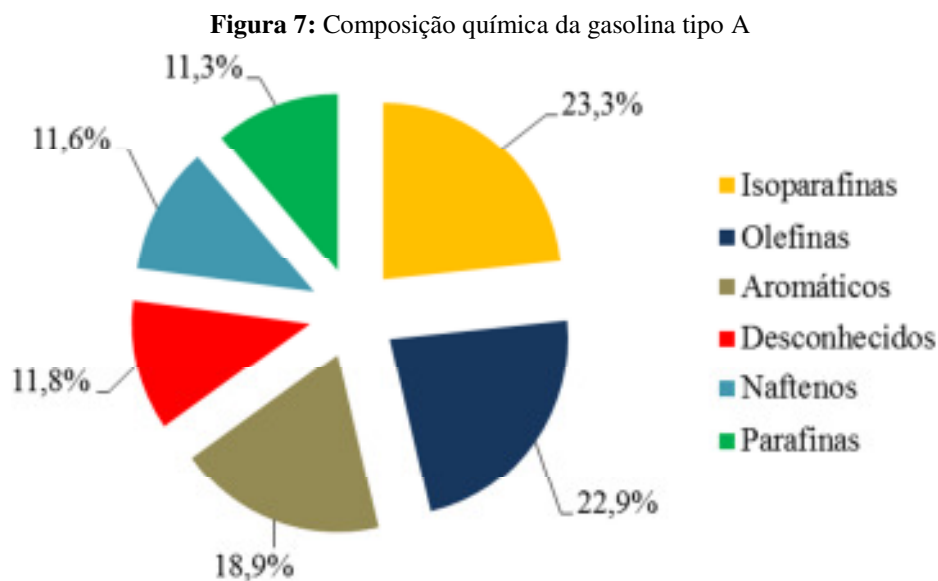
Os compostos aromáticos benzeno, tolueno e xileno são encontrados no petróleo e no carvão. Até a segunda guerra mundial estes aromáticos eram obtidos como subprodutos da pirólise do carvão e posteriormente eram recuperados por extração e destilação, mas como eles eram obtidos em baixas concentrações este processo acabou se tornando economicamente inviável. A grande demanda por compostos aromáticos e novas descobertas da indústria do petróleo no período entre 1930 e 1940 fizeram com que a situação mudasse e o petróleo se tornou a principal fonte de aromáticos (ULLMANN'S, 1996).

## 2.4 COMPOSIÇÃO DA GASOLINA

Segundo o Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP, 2012) “As gasolinas automotivas são combustíveis usados nos motores de combustão interna com ignição por centelha, isto é, que operam segundo o ciclo de Otto”. A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (entre 4 e 12 átomos de carbono) com diferentes pontos de ebulição (no Brasil esta variação é de 30 e 220 °C). Estes hidrocarbonetos podem ser: parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos.

A ANP classifica a gasolina brasileira em três tipos: A, B e C. A gasolina tipo A é produzida nas refinarias de petróleo e entregue diretamente nas distribuidoras. A gasolina tipo B é de uso exclusivo das forças armadas. A gasolina tipo C, é a gasolina tipo A misturada com álcool etílico anidro combustível e é comercializada nos postos revendedores. A gasolina tipo A como a tipo C são classificadas como: regular e premium, esta classificação é feita de acordo com o índice antidetonante (IAD) (ROCHA, 2003).

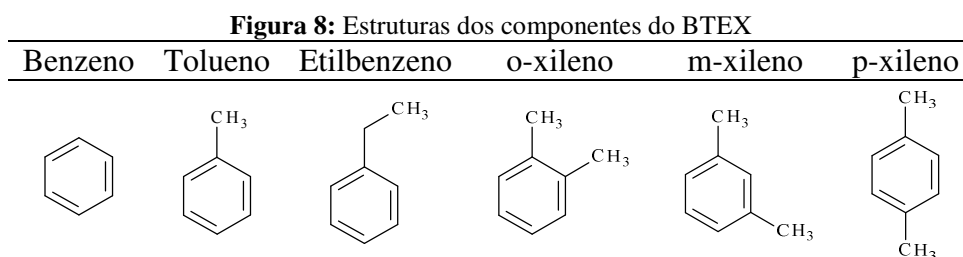
Em um estudo de qualidade da gasolina tipo A, Carvalho (2014) quantificou a composição química da gasolina no estado do Pará, no período de março a maio de 2008, conforme demonstrado na figura 7.



**Fonte:** Adaptado de CARVALHO, F. I. M.; FILHO, H. A. D.; **Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais.** Química Nova, Vol. 37, N° 1, p. 33-38, 2014.

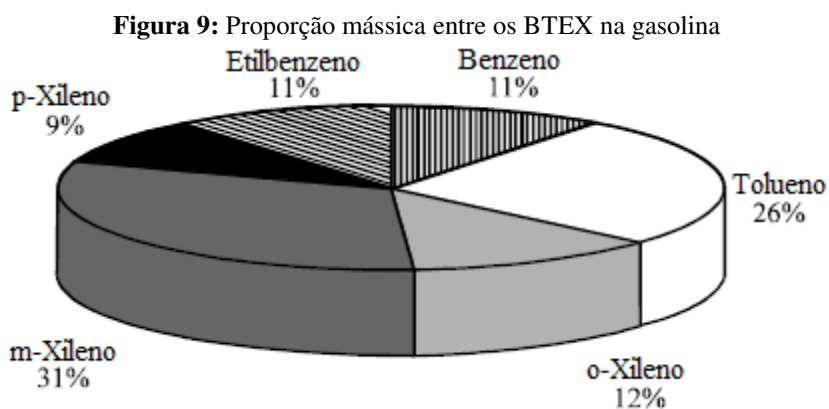


Silva (2005) relata que na composição da gasolina são encontrados os aromáticos BTEX conforme figura 8.



**Fonte:** Adaptado de MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. Tradução de M. Alves da Silva. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983. 703 p.

A composição percentual dos aromáticos BTEX presentes na composição da gasolina é mostrada na figura 9.



**Fonte:** MITRA, S.; ROY, P. BTEX: A Serious Ground-water Contaminant. **Research Journal of Environmental Sciences**, Golapbag Burdwan, v. 5, n. 5, 2011. 394-398 p.

Hidrocarbonetos encontrados na gasolina tipo A no estudo de Carvalho (2014), em maior quantidade, estão listados na tabela 2.

**Tabela 2:** Principais Hidrocarbonetos encontrados na gasolina tipo A

<b>Compostos</b>	<b>% (v/v)</b>	<b>Compostos</b>	<b>% (v/v)</b>
isopentano	4,73	n-heptano	2,10
n-pentano	4,13	1,2,4-trimetilbenzeno	2,03
2-metil-2-butenos	3,65	n-octano	1,86
2-metilpentano	3,25	1,1,2-trimetilciclohexano	1,81
tolueno	3,24	metilciclohexano	1,78
m-xileno	2,71	o-xileno	1,67
n-hexano	2,67	3-metilpentano	1,65
trans-2-penteno	2,57	1-metilciclopentano	1,61
2-metil-1-butenos	2,18	p-xileno	1,31
metilciclopentano	2,12	n-butano	1,3

**Fonte:** Adaptado de CARVALHO, F. I. M.; FILHO, H. A. D.; **Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais.** Química Nova, Vol. 37, N° 1, p. 33-38, 2014.

A especificação da gasolina tipo C, conforme tabela 3, é estipulada pela ANP (Agência Nacional de Petróleo) sendo que a composição de aromáticos não pode ser superior a 45%. A concentração de benzeno não pode ser superior a 1% e a concentração de olefínicos não deve ser superior a 30%.

**Tabela 3:** Especificação da Gasolina tipo C

Característica	unidade	Gasolina Comum	Gasolina Premium	ABNT	ASTM
Cor	---	(1)	(1)	Visual (2)	
Aspecto	---	(3)	(3)		
AEAC	% vol	(4)	(4)	NBR 13992	D 1298 D 4052
Massa específica	kg/m3	Anotar	Anotar	NBR 7148	
				NBR 14065	
Destilação				NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	80,0	80,0		
90% evaporado, máx. (6)	°C	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	% vol	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	---	82,0 (7)	---	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante-IAD, mín. (8)	---	87,0	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8°C (9)	kPa	69,0 máx.	69,0 máx.	NBR 4149	D 4953
				NBR 14156	D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	360	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao cobre a 50°C, 3h, máx.	---	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx.	% massa	0,1	0,1	NBR 6563	D 1266
				NBR 14533	D 2622
					D 3120
					D 4294
					D 5453
Benzeno, máx.	% vol	1,0	1,5	---	D 3606
					D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	---	D 3237
Aditivos (10)	---	---	---	---	---
Hidrocarbonetos: (11)	% vol			MB 24	D 1319
Aromáticos, máx. (12)		45	45		
Olefínicos, máx. (12)		30	30		

**Fonte:** ANP. Legislação. Acesso ao sistema de legislação da ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2013. (1) De incolor a amarelada, isenta de corante. (2) Visualização é feita em proveta de vidro, conforme NBR 7148 ou ASTM 1298. (3) Límpido e isento de impurezas. (4) consultar legislação em vigor (durante a realização deste trabalho estava vigente adição de 20% de AEAC, conforme anexo 2). (5) Proibida a adição de chumbo. (6) No intuito de coibir a presença de contaminantes, a temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior a 145 °C. (7) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002. (8) IAD é a média entre os valores de MON e RON. (9) Admite-se um acréscimo de 7,0kPa ao valor de pressão de vapor, durante os meses de abril a novembro, no estado de São Paulo. (10) São proibidos aditivos a base de metais pesados. (11) É permitida a determinação de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. (12) Até 30/06/2002 os teores de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos podem apenas ser informados.

O teste de pressão de vapor na especificação da gasolina é importante para se estimar o nível de emissão dos compostos voláteis da gasolina. Silva (2005), também estima que a redução de 0,1 psi na pressão de vapor da gasolina pode significar uma redução de aproximadamente 4,3% de perdas por evaporação. A pressão de vapor deve ser medida a 37,8 °C (que corresponde a 100 °F) é conhecida como pressão de vapor Reid ou *Reid Vapor Pressure* (RVP).

O *Motor Octane Number* (MON) avalia a força *antiknocking* sob condições de alta rotação em que a gasolina esta sob altas temperaturas e alta velocidade. Esta situação simula o comportamento da mistura como, por exemplo, ao fazer ultrapassagens e subidas, ou seja, quando o motor do carro é forçado. Já o *Research Octane Number* (RON) avalia a força *antiknocking* sob baixa rotação, ou seja, uma situação em que o carro estaria andando com plena aceleração e sob baixas ou médias velocidades. Esta seria uma situação em que o carro não seria forçado (IBP, 2012).

Uma vez determinados MON e RON, pode-se calcular o IAD (Índice Antidetonante) que é calculado através da média entre MON e RON (SILVA, 2005).

A curva de destilação é obtida através de 3 pontos que representam a temperatura em que 10, 50 e 90% do volume inicial da gasolina são destilados. Estes 3 pontos representam a volatilidade de frações: baixa, média e alta para simular o desempenho do motor em diferentes situações (SILVA, 2005).

## 2.5 TOXICOLOGIA

A toxicologia é definida como o estudo dos efeitos nocivos de agentes químicos em seres vivos. A forma como um agente químico entra em contato com um ser vivo pode ser por: inalação, contato com a pele e ingestão. Sendo a inalação a principal rota de entrada de agentes químicos no corpo (HATHAWAY, 1996).

Conforme Silva *et al.* (2002), nos casos de derramamento ou vazamento de gasolina nos tanques de armazenamento, o grupo de monoaromáticos BTEX são os constituintes de maior preocupação, pois são os constituintes mais solúveis e mais móveis da gasolina.

### 2.5.1 GASOLINA

A gasolina, no Brasil, é composta por uma mistura de: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos olefínicos, hidrocarbonetos aromáticos e álcool etílico anidro. O aspecto da gasolina é descrito como um líquido límpido amarelado e isento de materiais em suspensão (PETROBRÁS, 2014).

A gasolina é altamente inflamável na forma líquida e na forma de vapor. Pode causar irritação moderada à pele, causar câncer e danos ao sistema respiratório. A exposição prolongada à gasolina pode provocar danos aos órgãos do sistema nervoso central e ao fígado. Em caso de ingestão a gasolina pode ser fatal (PETROBRÁS, 2014).

Quando a gasolina é exposta ao meio ambiente apresenta uma taxa de degradação baixa, e apresenta potencial de bioacumulação em organismos aquáticos (PETROBRÁS, 2014).

A gasolina pode reagir com oxidantes fortes (PETROBRÁS, 2014).

### 2.5.2 BENZENO

O benzeno é um composto aromático de fórmula molecular:  $C_6H_6$ , apresenta peso molecular de  $78,11 \text{ g mol}^{-1}$ ; é um líquido inflamável e incolor de ponto de ebulição  $80,1^\circ\text{C}$ , apresenta flash point:  $5,5^\circ\text{C}$  (ULLMANN'S, 1985).

A principal forma de intoxicação de benzeno se dá por meio de inalação, pois ele é rapidamente absorvido pelos pulmões. Após o benzeno chegar à corrente sanguínea ele pode se fixar na medula óssea, tecidos adiposos e no fígado. Antes de ser eliminado pelo corpo, ele é metabolizado em fenol, por isso a presença de benzeno no corpo é monitorada através da concentração de fenol na urina (ULLMANN'S, 1985). Segundo Hathaway (1996) testes indicaram que a presença de  $200 \text{ mg/L}$  de fenol na urina corresponderam a uma exposição de aproximadamente  $25 \text{ ppm}$  de benzeno no ar.

A exposição aguda ao benzeno causa depressão no sistema nervoso central e a exposição crônica causa depressão na medula óssea por atacar as células estaminais e progenitoras da medula óssea e pode causar uma anemia aplástica e um aumento na incidência de leucemia (HATHAWAY, 1996).

Como a medula óssea é responsável pela produção de glóbulos vermelhos, glóbulos brancos e plaquetas, o ataque do benzeno ao sistema nervoso central pode ocasionar em leucopenia, redução do número de glóbulos brancos, trombocitopenia, diminuição na contagem de plaquetas, e anemia, redução do número de glóbulos vermelhos (CDC, 2013).

A principal fonte de contaminação de benzeno oriundo da gasolina ocorre nas emissões de gases de combustão dos automóveis e durante o abastecimento de gasolina nos postos (ULLMANN'S, 1985).

A CETESB (2013) descreve que o benzeno é adicionado na gasolina para aumentar a sua octanagem, e a máxima concentração de benzeno permitida na gasolina é de 1% v/v.

No Brasil, o benzeno foi reconhecido como cancerígeno em 1994 quando foi publicada a Portaria nº 3 MTE (Ministério do Trabalho e Emprego). Esta Portaria descreve que a exposição humana ao benzeno só seria permitida a partir de um sistema hermético como, por exemplo, máscara de proteção respiratória que permita a vedação facial (FUNDACENTRO, 2013).

Na tabela 4 estão os valores orientadores para benzeno em diferentes meios, segundo FIT (Ficha de Informação Toxicológica) da CETESB (2013):

**Tabela 4:** Valores orientadores para benzeno

Meio	Concentração	Comentários
Ar	1,7 µg/m <sup>3</sup>	Estimativa de risco
Solo	0,03 mg/kg	Valor de Prevenção
Água Potável	5 µg/L	Padrão de potabilidade
Água subterrânea	5 µg/L	VMP (Consumo humano)
Águas Doces	0,005 mg/L	VM (classes 1, 2 e 3)
Águas salinas	700 µg/L	VM (Classes 1 e 2)
	51 µg/L	VM pesca/cultivo
Águas salobras	700 µg/L	VM (Classes 1 e 2)
	51 µg/L	VM pesca/cultivo

**Fonte:** CETESB. Tecnologia Ambiental. Laboratórios. Serviços. **Informações toxicológicas.** Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em 06 de janeiro de 2013. VM = Valor Máximo. VMP = Valor Máximo Permitido.

### 2.5.3 ETILBENZENO

O etilbenzeno apresenta fórmula molecular  $C_6H_5CH_2CH_3$ , peso molecular de 106,168 g mol<sup>-1</sup>; se apresenta como um líquido inflamável e incolor de ponto de ebulição 136,186°C e flash point 15°C (ULLMANN'S 1987).

O etilbenzeno pode causar irritação na pele, nos olhos e nas membranas mucosas. Sua absorção pode causar depressão do sistema nervoso central (ULLMANN'S 1987).

A exposição em curto prazo do etilbenzeno pode causar diversos sintomas tais como irritação nos olhos, nariz e vias aéreas superiores, vermelhidão e bolhas na pele, fadiga, tontura e falta de coordenação. Já a exposição em longo prazo pode causar fadiga, cefaleia, irritação dos olhos e das vias aéreas superiores. Na Ficha de Informação Toxicológica (FIT) do etilbenzeno (CETESB, 2013) consta que este reagente é classificado como um possível agente cancerígeno humano.

Assim que o etilbenzeno é absorvido no sangue é metabolizado a ácido mandélico e ácido fenilglioxílico. Para o controle da exposição ao etilbenzeno, a concentração destes ácidos é monitorada na urina (ULLMANN'S 1987).

Na tabela 5 estão os valores orientadores para etilbenzeno em diferentes meios, segundo a FIT da CETESB (2013):

**Tabela 5:** Valores orientadores para etilbenzeno

Meio	Concentração	Comentários
Efluente	0,84 mg/L	VM
Solo	6,2 mg/kg	Valor de prevenção
Água Potável	0,2 mg/L	Padrão organoléptico
Água subterrânea	200 µg/L	VMP
Águas doces	90 µg/L	VM (classes 1 e 2)
Águas salinas	25 µg/L	VM (classes 1 e 2)
Águas salobras	25 µg/L	VM (classes 1 e 2)

**Fonte:** CETESB. Tecnologia Ambiental. Laboratórios. Serviços. **Informações toxicológicas.** Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em 06 de janeiro de 2013. VM = Valor Máximo. VMP = Valor Máximo Permitido.

#### 2.5.4 TOLUENO

O tolueno apresenta fórmula molecular  $C_7H_8$ , peso molecular  $92,13 \text{ g mol}^{-1}$ ; é um líquido incolor e inflamável de ponto de ebulição  $110,625^\circ\text{C}$  e flash point:  $4^\circ\text{C}$  (ULLMANN'S 1996).

A FIT do tolueno (CETESB, 2013) cita que sua ação tóxica é exercida no sistema nervoso central, e que a principal forma de exposição se dá por inalação.

A exposição de baixas concentrações de tolueno pode causar sonolência, fadiga, debilidade e náusea, porém ao cessar a exposição todos estes sintomas desaparecem geralmente. Já a exposição crônica pode causar dores de garganta, irritação das vias aéreas superiores, tontura e cefaleia (CETESB, 2013).

O tolueno é metabolizado no fígado podendo ocorrer a formação de benzaldeído, ácido benzóico e, em menores quantidades, *o*-cresol e *p*-cresol (ULLMANN'S 1996).

Na tabela 6 estão os valores orientadores para tolueno em diferentes meios, segundo a FIT da CETESB (2013).



**Tabela 6:** Valores orientadores para tolueno

Meio	Concentração	Comentários
Ar	0,26 mg/m <sup>3</sup>	Valor orientador
Solo	0,14 mg/kg	Valor de prevenção
Água potável	0,17 mg/L	Padrão organoléptico
Água subterrânea	170 µg/L	VMP (efeito organoléptico)
Águas doces	2 µg/L	VM (classes 1 e 2)
Águas salinas	215 µg/L	VM (classes 1 e 2)
Águas salobras	215 µg/L	VM (classes 1 e 2)
Efluentes	1,2 mg/L	Padrão de lançamento

**Fonte:** CETESB. Tecnologia Ambiental. Laboratórios. Serviços. **Informações toxicológicas.** Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em 06 de janeiro de 2013. VM = Valor Máximo. VMP = Valor Máximo Permitido.

### 2.5.5 XILENO

O xileno pode ser encontrado na forma de três isômeros que são: *o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno. Apresenta fórmula molecular: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> e peso molecular de 106,16 g mol<sup>-1</sup>; é um líquido inflamável e incolor de ponto de ebulição: 144,4°C (*o*-xileno), 139,1°C (*m*-xileno) e 138,4°C (*p*-xileno).

A CETESB (2013) classifica a inalação como a principal forma de exposição do xileno. A exposição em curto prazo pode causar os seguintes sintomas: dispneia<sup>2</sup>, irritação dos olhos e garganta, vômito e desconforto gástrico. Já a exposição crônica pode causar narcose, irritação do trato respiratório e edema pulmonar.

Os xilenos se acumulam na gordura corpórea. A principal forma de oxidação do xileno, durante seu metabolismo, ocorre quando este é transformado em ácido metil benzóico e, posteriormente, quando entra em contato com a glicina pode formar ácido metil hipúrico.

Na tabela 7 estão os valores orientadores para xileno em diferentes meios, segundo a FIT da CETESB (2013):

<sup>2</sup> Falta de ar.

**Tabela 7:** Valores orientadores para xileno

<b>Meio</b>	<b>Concentração</b>	<b>Comentários</b>
Solo	0,13 mg/kg	Valor de prevenção
Água potável	0,3 mg/L	Padrão organoléptico
Água subterrânea	300 µg/L	VMP (consumo humano)
Efluente	1,6 mg/L	Padrão de lançamento

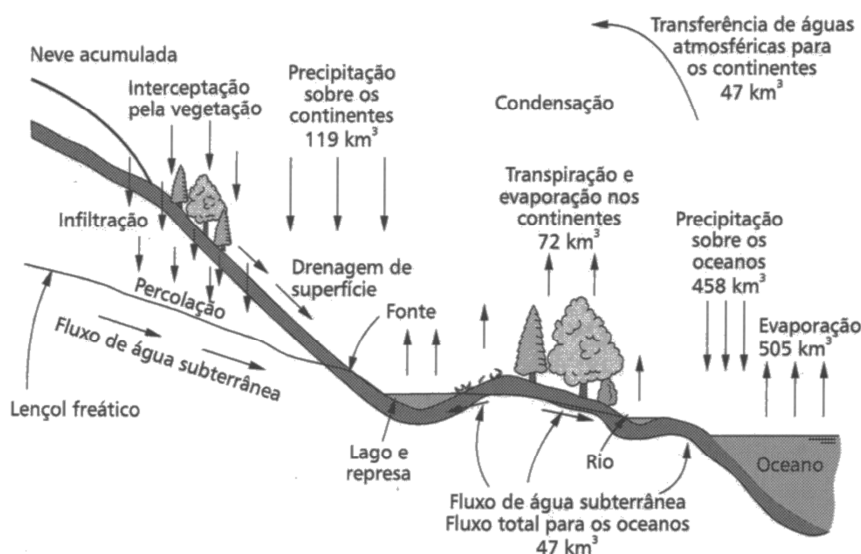
**Fonte:** CETESB. Tecnologia Ambiental. Laboratórios. Serviços. **Informações toxicológicas.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov>>. Acesso em 06 de janeiro de 2013. VMP = Valor Máximo Permitido.

## 2.6 CICLO HIDROLÓGICO

O ciclo hidrológico é definido como a constante circulação da água entre a atmosfera, a superfície da terra, e o subsolo. Neste ciclo a água troca de estado físico (gasoso, líquido e sólido) e de posição na terra, mas sempre mantém uma distribuição equilibrada. Segundo Tundisi (2009) as etapas deste ciclo são:

- *Precipitação:* água adicionada à superfície da Terra a partir da atmosfera. As formas de precipitação são chuva (líquida) e a neve ou gelo (sólida).
- *Evaporação:* é o processo de transformação da água dos oceanos, rios, lagos e represas em vapor d'água.
- *Transpiração:* perda de vapor d'água pelas plantas.
- *Infiltração:* processo de absorção da água pelo solo.
- *Percolação:* processo de entrada da água no solo e nas formações rochosas até chegar ao lençol freático.
- *Drenagem:* deslocamento da água na superfície, durante a precipitação.

Na figura 10 é possível visualizar cada uma das etapas do ciclo hidrológico, onde a água percorre um caminho do ponto mais alto até chegar até os oceanos e posteriormente retorna aos pontos mais altos através da evaporação.

**Figura 10:** Ciclo hidrológico

Fonte: TUNDISI, J. G. O Ciclo Hidrológico e a Distribuição de Águas Doces no Planeta. **Água no século XXI – Enfrentando a Escassez**. 3 ed. São Carlos: RiMa, 2009. 6 p.

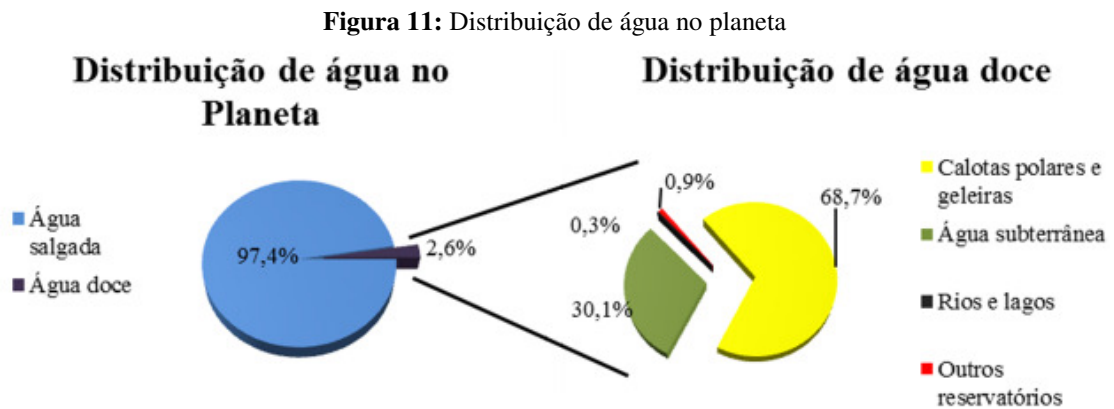
Gleik (1996) descreve que a distribuição de água no planeta não é homogênea. Como pode ser observado na tabela 8 a maior concentração de água do planeta são as águas salgadas dos mares e oceanos:

**Tabela 8:** Distribuição de Água no Planeta

Recurso	% água doce	% total de água
Oceanos e mares	-----	96,5
Capas de gelo, glaciares e neves permanentes	68,7	1,74
Água subterrânea	-----	1,7
Água doce	30,1	0,76
Água salina	-----	0,94
Umidade do solo	0,05	0,001
Solo gelado e permafrost	0,86	0,022
Lagos	-----	0,013
Água doce	0,26	0,007
Água salina	-----	0,006
Água atmosférica	0,04	0,001
Pântanos	0,03	0,0008
Rios	0,006	0,0002
Água presente nos seres vivos	0,003	0,0001
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

**Fonte:** GLEIK, P.H. Water Resources. Encyclopedia of Climate and Weather. S. H. Schneider, Oxford University Press. New York, vol 2, p. 817-823, 1996.

Na figura 11 são apresentadas as distribuições de água no planeta (conforme tabela 8) na forma de gráfico, com destaque para a divisão de águas doces do Planeta:



**Fonte:** Adaptado de GLEIK, P.H. Water Resources. Encyclopedia of Climate and Weather. S. H. Schneider, Oxford University Press. New York, vol 2, p. 817-823, 1996.

Rebouças (1999) descreve a evolução da classificação da água subterrânea que nos últimos anos deixou de ser um bem livre para ser reconhecida como um recurso de valor social e econômico. Sua importância também foi exaltada na Conferência de Mar Del Plata em 1977 quando a água subterrânea foi reconhecida internacionalmente como uma reserva de valor estratégico para abastecimento doméstico. Em 1989, a Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa reconheceu seu valor econômico como fonte de abastecimento público, industrial e agrícola em todas as faixas climáticas independente do grau de desenvolvimento da região.

A importância das águas subterrâneas é descrita por Rebouças (1999) como fonte de abastecimento de aproximadamente 61% da população brasileira, sendo que este número é distribuído entre as seguintes fontes: 43% por meio de poços tubulares, 12% fontes nascentes e 6% de poços escavados. Na cidade do México este número é ainda maior, pois o volume extraído de poços (águas subterrâneas) corresponde a 80% da demanda dos quase 20 milhões de habitantes.

A água subterrânea compreende todo o tipo de água que ocorre abaixo da superfície de uma área. Seus fluxos podem percorrer pequenas ou longas distâncias, e sempre seguem um caminho de potenciais hidráulicos mais elevados até níveis mais baixos.

BTEX e outros compostos orgânicos tais como hidrocarbonetos, fenóis e organoclorados são classificados como os principais contaminantes orgânicos encontrados em águas subterrâneas.

Tais contaminantes podem causar efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos em teores muito baixos, na ordem de partes por milhão (ppm) (REBOUÇAS, 1999).

Na tabela 9 estão os valores máximos permitidos (VMP) para BTEX em águas subterrâneas, segundo FIT (Ficha de Informação Toxicológica) da CETESB (2013):

**Tabela 9:** Valores máximos permitidos de BTEX em Águas Subterrâneas

Substâncias	Água Subterrânea (µg/L)	Comentários
Benzeno	5	VMP (Consumo humano)
Etilbenzeno	200	VMP (Consumo humano organoléptico)
Tolueno	170	VMP (Efeito Organoléptico)
Xilenos	300	VMP (Consumo humano)

**Fonte:** CETESB. Tecnologia Ambiental. Laboratórios. Serviços. **Informações toxicológicas.** Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em 06 de janeiro de 2013. VMP = Valor Máximo Permitido

Entre os aromáticos (BTEX), o fato de o benzeno apresentar o menor valor permitido em águas subterrâneas pode ser compreendido através da tabela 10 que descreve os coeficientes de solubilidade em água:

**Tabela 10:** Valores de solubilidade de BTEX em água

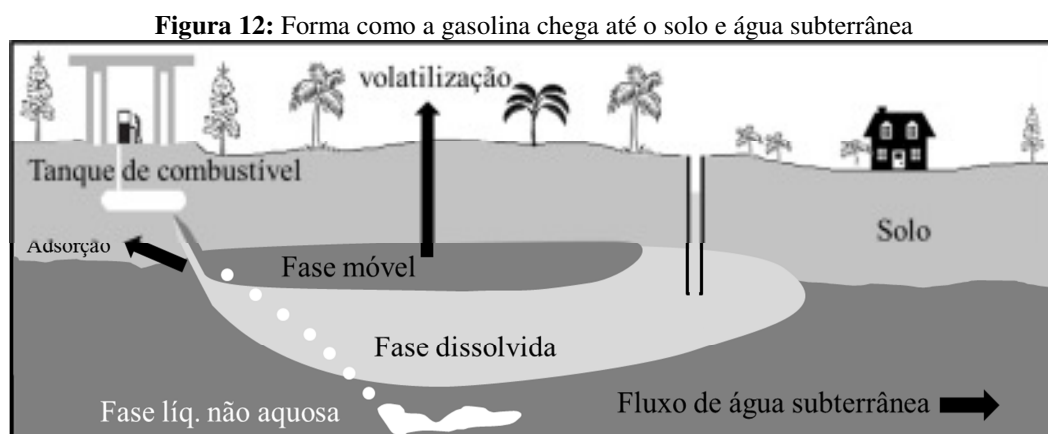
Substâncias	Valor de solubilidade em água, (mg/L), 25°C	Faixa de solubilidade em água (mg/L)
Benzeno	1770	1740-1800
Etilbenzeno	181	152-208
Tolueno	546	515-627
m-xileno	163	146-173
o-xileno	221	171-297
p-tolueno	189	156-214

**Fonte:** TANG, Walter Z. **Physicochemical treatment of hazardous wastes.** Lewis Publishers. Florida, 2004. p 34.

### 2.6.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR BTEX

Nos Estados Unidos a gasolina é a principal fonte de contaminação de águas subterrâneas, e consequentemente os BTEX são os principais contaminantes encontrados em água potável (GAROMA, 2008).

A forma como os aromáticos BTEX chegam até as águas subterrâneas se dá principalmente por vazamento dos tanques de armazenamento subterrâneos dos postos de combustíveis, figura 12, e menos frequentemente nos terminais de distribuição e nas refinarias. Também há casos de catástrofes causadas por derramamentos durante o transporte de petróleo (GAROMA, 2008).



**Fonte:** Adaptado de FORTE, Elcimar Juarez; AZEVEDO, M. S.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA R. **Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: Estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia.** Química Nova, Vol. 30, Nº7, p. 1539-1544, 2007.

Segundo TANG (2004) os vazamentos dos tanques de armazenamento subterrâneos de gasolina ocorrem por tubulações enferrujadas e corroídas. Como resultado de vistorias feitas em 1991, entre o ano de 1991 e 1995 foram selados aproximadamente 600.000 tanques, nos Estados Unidos.

Os vazamentos de gasolina ocasionados por corrosão dos tanques de armazenamento subterrâneos geralmente tem como característica um vazamento em pequenas quantidades que constantemente saturam a terra e lentamente vão permeando até chegar às águas subterrâneas (CHEREMISINOFF, 2002). A figura 13 ilustra a imagem da parede de aço de um tanque subterrâneo de armazenagem de gasolina que sofreu corrosão, após 15 anos.

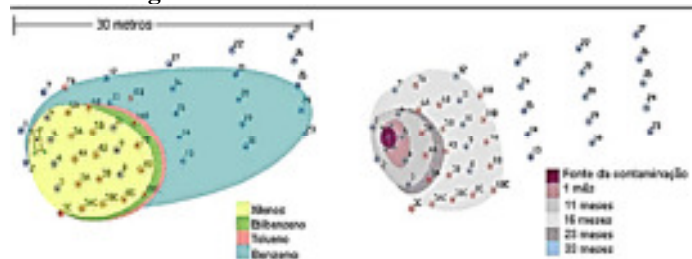
**Figura 13:** Corrosão em parede de um tanque de armazenagem subterrâneo



**Fonte:** CHEREMISINOFF, N. P., Handbook of water and wastewater treatment technologies. Estados Unidos: Butterworth-Heinemann. 2002.

Um experimento realizado em Florianópolis ilustra a mobilidade dos aromáticos BTEX em uma pluma após mil dias de contaminação. É possível observar através da figura 14 que o benzeno dentre os aromáticos BTEX é o que possui maior mobilidade nas plumas de água (apresentou distância percorrida de 30 metros). Os demais aromáticos chegaram a uma distância máxima de 12 metros do ponto inicial (ABDANUR, 2005).

**Figura 14:** Pluma contaminada com BTEX



**Fonte:** ABDANUR, Adriano. **Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: Estudo de caso na Refinaria Duque de Caxias/RJ.** Curitiba. 2005.

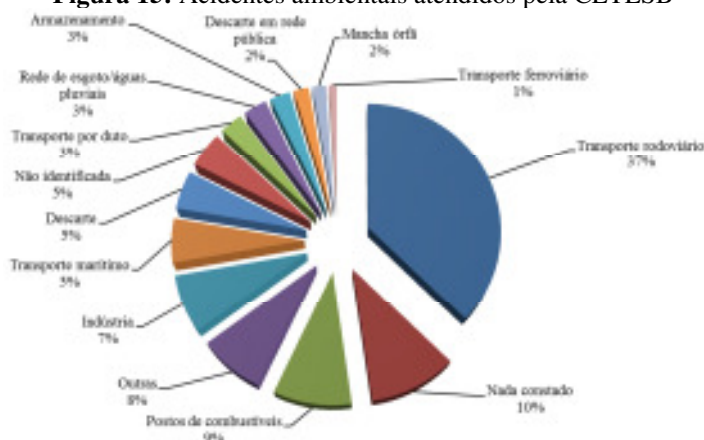
Além de o benzeno ser o aromático que tem maior solubilidade na água e se espalhar mais pelas plumas de águas subterrâneas, este composto é um dos de mais difícil degradação na natureza. Schneider (2002) determinou os coeficientes de biodegradação de cada um dos BTEX com os seguintes valores de tempo de meias-vidas: etanol = 0,6 ano, tolueno = 0,70 ano, benzeno = 1,00 ano, etilbenzeno e xilenos totais = 1,2 ano. Segundo o autor, estes valores foram calculados individualmente, pois o modelo usado nos cálculos (Bioscreen) não permitia a avaliação de múltiplos substratos.

Em 1998, um grande vazamento de gasolina ocorrido em um posto de combustível no bairro Brisa Mar, no município de Itaguaí (Rio de Janeiro) provocou a contaminação de diversos poços de água. Como uma das principais medidas de contenção estes poços de água foram lacrados. Como havia precariedade de abastecimento público de água nesta região estes poços foram reabertos pela população local após dois anos do incidente. No ano 2000 os poços que foram reabertos foram analisados e como resultado conclui-se que a água de alguns poços ainda continuava inadequada para o consumo, pois apresentaram teores de benzeno cem vezes maior do que o permitido de 5 µg/L (SILVA *et. al.* 2002).

Uma reportagem do Repórter Diário (2013) relata que 70% dos casos de áreas contaminadas da região do ABC (São Paulo) são provenientes de postos de combustíveis. Na cidade de Santo André de um total de 106 áreas contaminadas, 80 são por contaminação de postos combustíveis. Na cidade de São Bernardo do Campo de um total de 96 áreas contaminadas 63 são por contaminação de postos de combustíveis e na cidade de São Caetano do Sul de um total de 42 áreas contaminadas 31 são por contaminação de postos de combustíveis.

Segundo relatório de acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis da CETESB (2013), entre o período de 1984 e 2004 foram registrados 550 acidentes ambientais em caráter de situação emergencial relacionados a postos de combustíveis. Este número representa um total de 9% do total de 5884 acidentes químicos atendidos pela CETESB. Conforme figura 15, os acidentes por vazamentos em postos de combustíveis são a segunda maior, e só ficando atrás dos acidentes por transporte rodoviário de combustíveis.

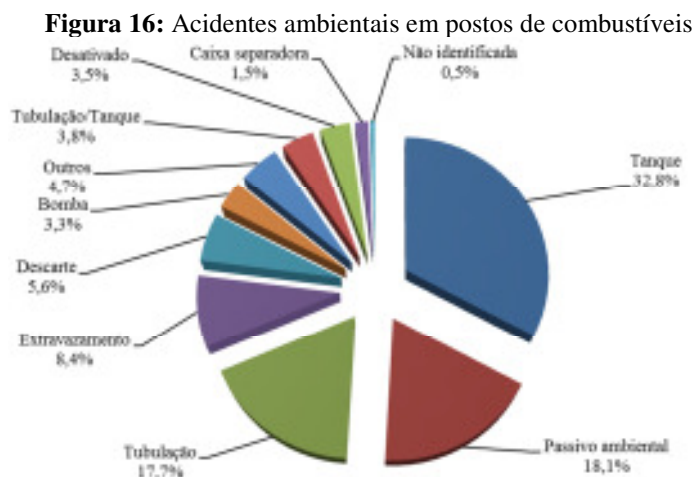
**Figura 15:** Acidentes ambientais atendidos pela CETESB



**Fonte:** Adaptado de CETESB. Serviços. Publicações e Relatórios. **Emergências Químicas.** Relatório de atendimento a acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 14 de junho de 2013.



Dos 550 chamados atendidos pela CETESB no período entre 1984 e 2004, 57,4% dos chamados foram decorrentes de vazamentos em postos de combustíveis (32,8% em tanques de combustíveis, 17,7% em tubulações, 3,3% em bombas e 3,8% em tubulação/tanque) conforme figura 16:

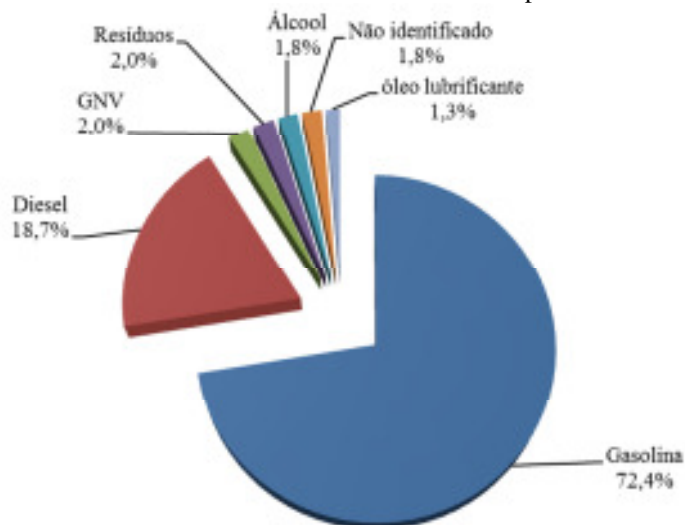


**Fonte:** Adaptado de CETESB. Serviços. Publicações e Relatórios. **Emergências Químicas.** Relatório de atendimento a acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 14 de junho de 2013.

É importante destacar que neste mesmo relatório, CETESB (2013), consta que “vazamentos em tanques” de combustível são os acidentes que têm maior impacto ao meio ambiente, pois os volumes de vazamento são maiores e como consequência o impacto ambiental também. As demais causas de vazamentos como: “extravasamentos”, problemas na “caixa separadora” e “descarte de produtos” (15,5%) são atendimentos rápidos que não envolvem grandes volumes de vazamento.

Entre todos os combustíveis relacionados aos acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis da CETESB (2013) a gasolina foi o combustível responsável por mais de 70% dos casos de vazamentos, conforme figura 17:

**Figura 17:** Combustíveis em acidentes ambientais de postos de combustíveis



**Fonte:** Adaptado de CETESB. Serviços. Publicações e Relatórios. **Emergências Químicas.** Relatório de atendimento a acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 14 de junho de 2013.

Todos os acidentes ambientais tratados pela CETESB são somente parte da realidade pois em alguns casos as distribuidoras e proprietários de postos de combustíveis não comunicam as autoridades competentes para sanar casos de vazamentos e derramamentos. Outra dificuldade que faz parte dos tratamentos de acidentes ambientais é a omissão dos responsáveis pela contaminação, e a morosidade na mobilização dos recursos necessários para combater os vazamentos CETESB (2013).

## 2.7 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE GASOLINA

### 2.7.1 *PROCESSOS BIOLÓGICOS*

Nos processos biológicos para tratamento de águas residuais a matéria orgânica (poluente) é usada como fonte de carbono para os microrganismos (bactérias). Durante este processo o crescimento dos microrganismos depende de diversos fatores como o pH, a temperatura, o tipo e a concentração do substrato, a concentração e disponibilidade de nutrientes (ex. nitrogênio, fósforo, enxofre, entre outros) e minerais, a pressão osmótica, o grau de toxicidade, dos subprodutos formados e do grau de mistura (CHEREMISINOFF, 1996).

Os processos biológicos para degradação de matérias orgânicas podem ser divididos em: aeróbicos (presença de oxigênio) ou anaeróbicos (sem oxigênio). Durante a biodegradação ocorrem reações de oxidação da matéria orgânica com geração de dióxido de carbono, síntese de material celular e oxidação de materiais celulares (CHEREMISINOFF, 1996).

#### 2.7.1.1 PROCESSOS AERÓBICOS

O tratamento aeróbico é uma forma de oxidar e decompor a matéria orgânica através de reações enzimáticas de microrganismos e produzir energia. Os microrganismos se multiplicam ao se alimentar de matéria orgânica em um meio aerado. No processo de lodo ativado a água com a matéria orgânica poluente é misturada com flocos microbianos (lodo ativado) em um tanque de aeração. Este líquido segue então para um tanque de sedimentação onde o lodo ativado é precipitado e, posteriormente, retorna ao tanque de aeração sendo que o restante da água é considerada como “água tratada” (KURITA, 1999).

Em um experimento realizado em biorreator de leito fluidizado, com capacidade de 4320 galões/dia, utilizando o processo de degradação aeróbica foi possível reduzir em mais de 98% da DQO (Demanda Química de Oxigênio) em plumas de águas subterrâneas contaminadas com BTEX. Porém não há informações se estes compostos orgânicos foram retirados através de *stripping* do gás de arraste dos reatores ou se foram retidos no carvão ativo na saída dos reatores ou ainda se foram usados como substrato orgânico pelos microrganismos (FARHADIAN, 2008).

#### 2.7.1.2 PROCESSOS ANAERÓBICOS

No tratamento anaeróbico a água contaminada com matéria orgânica é transferida para um tanque fechado e sem a presença de oxigênio podendo, em alguns casos, receber aquecimento para melhorar o desempenho do processo. Este processo demora em torno de alguns dias e é adequado para os casos de água que contenham alta concentração de matéria orgânica (KURITA, 1999).

O tratamento anaeróbico é dividido em duas etapas. Na primeira etapa as bactérias usam a matéria orgânica dissolvida em água gerando ácidos orgânicos (por exemplo, ácido: acético, propanoico e butírico), sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. Esta etapa é conhecida como fermentação ácida e ocorre rapidamente. Posteriormente ocorre uma digestão ácida onde os ácidos orgânicos e o nitrogênio são metabolizados. Este estágio acontece em uma velocidade mais lenta (CHEREMISINOFF, 2002).

Farhadian (2008) acrescenta que os processos anaeróbicos têm mais vantagens sobre os processos aeróbicos porque este tipo de processo tem uma demanda menor por energia, por não haver a necessidade de aeração, e também por gerar metano após a conversão da matéria orgânica. O metano pode ser usado como fonte de energia na usina de tratamento também podendo ser usado para contribuir com o controle da temperatura. O longo tempo necessário de tratamento e a necessidade de controle da temperatura são desvantagens dos processos anaeróbicos.

Em um dos experimentos no estudo de Farhadian (2008), foi possível remover 97% da concentração inicial de BTEX em um reator anaeróbico com capacidade de 2 litros e controle de temperatura entre 28-32°C. As concentrações iniciais de foram benzeno: 414 mg/L, tolueno: 27,8 mg/L, etilbenzeno: 31,3 mg/L, m-xileno: 28,4 mg/L, o-xileno: 28,5 mg/L e p-xileno: 32,1 mg/L. Neste experimento o tempo de retenção hidráulico foi de 12 horas e, assim como no experimento aeróbico, não há informações se estes compostos orgânicos foram removidos através de evaporação, juntamente com gás metano, ou por adsorção.

### 2.7.2 PROCESSOS *IN SITU* E *EX SITU*

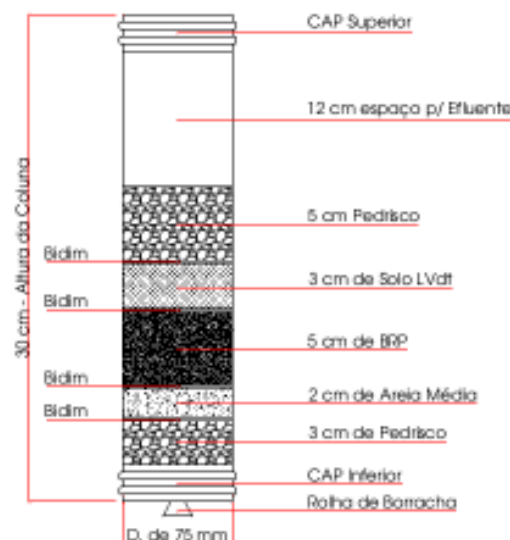
O tratamento de águas subterrâneas contaminadas com BTEX pode ser subdividido em dois processos que são: *in situ* e *ex situ*. No processo *in situ* a água contaminada é tratada no próprio local da contaminação. Já no processo *ex situ* a água contaminada é bombeada até a superfície onde é tratada, e posteriormente é reinjetada no local da contaminação (Farhadian, 2008).

### 2.7.2.1 BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS (*IN SITU*)

As Barreiras Reativas Permeáveis (BRPs) são sistemas de engenharia que são construídos em locais de modo a forçar a passagem das águas subterrâneas delas e que transformam a pluma contaminante em uma forma ambientalmente aceitável. (LOURENÇO, 2010).

No estudo de Lourenço (2010), realizado em laboratório, foram montadas duas colunas de PVC rígido e translúcido, com dimensões de 30 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro. Cada coluna foi nomeada da seguinte forma: AS ( $H_2O_2$  + solo) e ACA ( $H_2O_2$  + carvão ativado). O preenchimento de cada coluna difere somente no BRP (AS ou ACA), conforme a figura 18.

**Figura 18:** Preenchimento da coluna para avaliação de BRPs



**Fonte:** LOURENÇO, E. S. O; CARDOSO, D. L.; MATEUS, F. H. **Ação dos meios reativos peróxido de hidrogênio e carvão ativado na remediação de solos contaminados com BTEX.** Eng. Agrícola Jaboticabal, v. 30, n 1, p. 130-137, 2010.

O solo utilizado nas duas colunas foi Latossolo Vermelho distroférrico (LVdt), que apresenta altos teores de óxidos de ferro na forma de hematita (LOURENÇO, 2010).

Para avaliar a eficiência de cada BRP, no espaço do efluente foram adicionados 150 mL de peróxido de hidrogênio, e após alguns minutos foram adicionados 650 mL de gasolina através de um frasco mariotte, na parte superior de cada coluna. Na parte inferior de cada coluna foi colocada uma rolha de borracha para coletar amostra do percolado, com auxílio de uma seringa de vidro. As coletas foram feitas após: 24, 36, 48, 60, 72 e 84 horas. Também foram coletadas amostras do solo (LOURENÇO, 2010).

Para avaliar os resultados coletados foi utilizado um cromatógrafo gasoso (CG) com detector de ionização em chama (FID), utilizando-se o clorofórmio como padrão interno.

Os valores encontrados nos experimentos para avaliação dos BRPs são apresentados na tabela 11.

**Tabela 11:** Resultados de BRP

Composto	Coluna	Tempo de Retenção (h) Concentração (mg L <sup>-1</sup> )							
		0	24	36	48	60	72	84	Solo
Benzeno	AS	18649,730	465,273	450,885	445,723	466,828	459,510	448,112	212,111
	ACA	18649,730	113,624	696,928	40,498	188,624	42,043	227,118	420,624
Tolueno	AS	33326,100	390,993	388,943	399,285	439,610	400,680	418,412	538,302
	ACA	33326,100	102,560	426,910	42,948	270,706	39,443	103,738	817,157
Etilbenzeno	AS	4599,880	153,665	388,943	146,923	182,630	155,968	160,778	86,172
	ACA	4599,880	44,320	207,085	20,898	45,517	19,393	28,622	190,131
Xilenos	AS	25240,470	645,128	620,682	1062,766	724,488	682,245	1868,452	265,411
	ACA	25240,470	156,144	1155,730	17,702	185,220	15,065	105,290	680,525

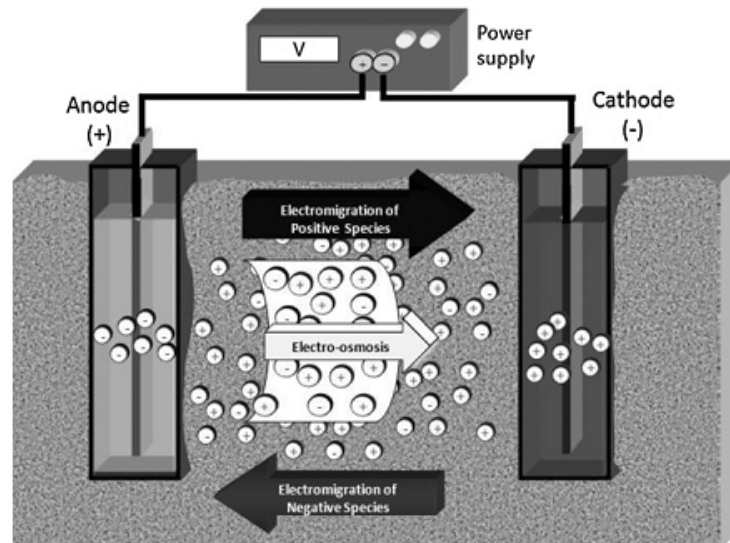
**Fonte:** LOURENÇO, E. S. O; CARDOSO, D. L.; MATEUS, F. H. **Ação dos meios reativos peróxido de hidrogênio e carvão ativado na remediação de solos contaminados com BTEX.** Eng. Agrícola Jaboticabal, v. 30, n 1, p. 130-137, 2010.

Lourenço (2010), concluiu que a maior redução das concentrações iniciais aconteceu até 24 horas após o início dos testes, fato que pode estar relacionado com a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de alguns componentes do solo (uma hipótese levantada neste estudo foi que o óxido de ferro pode ter atuado como catalisador da reação). A coluna com uso de carvão ativado (ACA) obteve melhor eficiência frente à coluna com peróxido de hidrogênio e solo (AS), devido à adsorção de BTEX no carvão ativado, e não por causa da oxidação dos aromáticos pelo radical hidroxila.

#### 2.7.2.2 ELETROREMEDIAÇÃO (*IN SITU*)

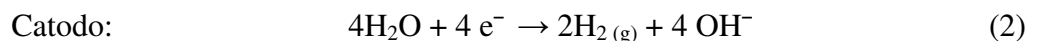
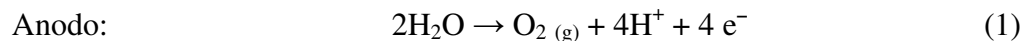
O processo de eletroremediação é uma tecnologia *in situ* que consiste na aplicação de uma baixa intensidade de corrente contínua, onde os eletrodos são colocados no solo, com objetivo de movimentar os contaminantes por meio de eletro-osmose, figura 19.

Este processo tem a vantagem de poder ser usada em solos que possuem baixa permeabilidade hidráulica (escoamento do fluído através do solo), ou seja, onde os processos de atenuação natural não podem ser utilizados (PAZOS, 2009).

**Figura 19:** Eletroremediação

**Fonte:** PAZOS, M.; *et al.* **Decantamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review.** Journal of Hazardous Materials 177, p 1-11, 2009.

Na eletroremediação ocorre a eletrólise da água conforme equações (1) e (2):



Conforme as equações (1) e (2), é possível observar que no anodo são gerados íons ácidos e no catodo são gerados íons alcalinos. Porém a migração dos elétrons fará com que o anodo atraia íons com carga negativa e o catodo irá atrair íons com carga positiva (PAZOS, 2009).

Os compostos orgânicos, que geralmente não possuem cargas, são carregados através da vazão de solução aquosa mistura com os contaminantes. Depois estes contaminantes são retirados das câmaras do anodo e do catodo e podem ser tratados mais facilmente (PAZOS, 2009).

Maini, *et al.* 2000 *apud* Pazos (2009) testou a eletroremediação de BTEX juntamente com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais pesados, como solução no anodo foi utilizada um mistura de: ácido fórmico (concentração 2 M) e um surfactante não iônico (diluição 1:500) e no catodo foi utilizada uma solução de ácido acético (concentração 8 M). Foi possível remover de 99% de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, porém não houve remoção significativa dos BTEX e dos metais pesados após 118 dias.

### 2.7.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são baseados na geração do radical hidroxila, HO<sup>•</sup>, que é muito reativo apresentando um elevado potencial de oxidação e baixa seletividade. Teoricamente os radicais hidroxila podem ser aplicados na degradação qualquer tipo de matéria orgânica. A literatura mostra que os POAs têm sido empregados na degradação de um amplo grupo de substâncias orgânicas (LEWINSKY, 2007).

Outra grande vantagem de aplicar os POAs é que, em comparação com outros processos de tratamento de água, os POAs podem ser aplicados em condições de temperatura e pressão atmosférica (LEWINSKY, 2007).

#### 2.7.3.1 OZÔNIO

O ozônio é mundialmente aplicado em técnicas de tratamento de águas, com o objetivo de desinfetar a água. Assim como outros desinfetantes (exemplo: dióxido de cloro) o ozônio é instável na água, porém diferentemente de outros desinfetantes o ozônio forma radicais HO<sup>•</sup> (GUNTEN, 2002).

As reações com ozônio ocorrem de dois modos, diretamente com o ozônio ou com os radicais hidroxila formados a partir do ozônio. A desinfecção acontece devido à presença de ozônio, e a oxidação acontece tanto com o ozônio como com o HO<sup>•</sup>. O ozônio é um oxidante seletivo reagindo por adição às ligações duplas, por exemplo, porém o HO<sup>•</sup> não é seletivo e pode reagir com diversos grupos presentes em substratos orgânicos (GUNTEN, 2002).

Para que as reações com ozônio aconteçam é importante manter o pH elevado, para que os íons hidróxido decomponham o ozônio. As reações com ozônio são mostradas nas equações (3), (4) e (5) (GUNTEN, 2002):







A reação de decomposição do ozônio para geração do  $\text{HO}^\bullet$  pode ser acelerada pelo aumento do pH (GUNTEN, 2002).

O uso de ozônio para decomposição dos BTEX somente favorece os aromáticos com maior grau de substituição, os xilenos. O benzeno praticamente não reage e, dentre os BTEX, é o que apresenta menor cinética de reação com ozônio. O MTBE e o etanol (aditivos da gasolina) também apresentam baixa reatividade com ozônio (GUNTEN, 2002).

### 2.7.3.2 FENTON

As reações de Fenton primeiramente observados em 1876 por Henry John Hortsman Fenton; mas somente em 1930 foram aplicadas na degradação de matéria orgânica presente na água (LEWINSKY, 2007).

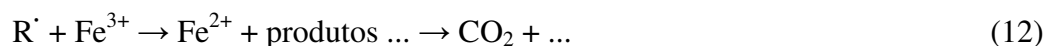
As reações de Fenton são baseadas na oxidação de íons metálicos (na maioria dos casos usa-se o  $\text{Fe}^{2+}$ ) e peróxido de hidrogênio para a formação de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , conforme equação (6) (LEWINSKY, 2007):



Após esta reação, outras reações podem acontecer com o radical  $\text{HO}^\bullet$  e o íon  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme as equações (7), (8), (9) e (10):



Na presença de matéria orgânica o radical  $\text{HO}^\bullet$  oxida a matéria orgânica podendo a oxidação se entender até a formação de dióxido de carbono, equações (11) e (12):



Alguns fatores são importantes para aumentar a eficiência das reações de Fenton, como o ajuste da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , da temperatura empregada no processo oxidativo, do pH do meio reacional e do tempo de reação (LEWINSKY, 2007).

Tiburtius (2009) demonstrou que é possível aplicar as reações de Fenton na degradação de BTX em água empregando uma solução com concentração inicial de 20 mg/L de benzeno, tolueno e xilenos. A reação de Fenton foi feita em reator com capacidade de 300 mL (11 cm de altura e 6 cm de diâmetro interno), com controle da temperatura da camisa do reator. As demais condições de processo utilizadas foram: Volume tratado 250 mL; Concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  10 mg/L; Concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  100 mg/L e pH = 3. Para monitorar a eficiência da reação Fenton foi avaliada a formação de fenóis, intermediários da reação. Os fenóis foram analisados através de cromatografia em fase líquida. Testes efetuados pelos autores sugerem que os processos irradiados (UV-C, UV-A e solar) permitem rápida degradação dos BTX em intermediários fenólicos que são degradados em maiores tempos de reação, tipicamente 30 minutos. A mineralização requer tempos maiores de reação e reposição do peróxido de hidrogênio ao longo da batelada (TIBURTIUS, 2009).

Coelho (2006) demonstrou ser possível remover 55% do carbono orgânico dissolvido em água oriunda de processos de refino do petróleo, aplicando a reação de Fenton em reator batelada (volume de 100 mL), após 1 hora de reação e usando concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  15,4 g/L e de  $\text{Fe}^{2+}$  1,1 g/L.

### 2.7.3.3 Foto-Fenton

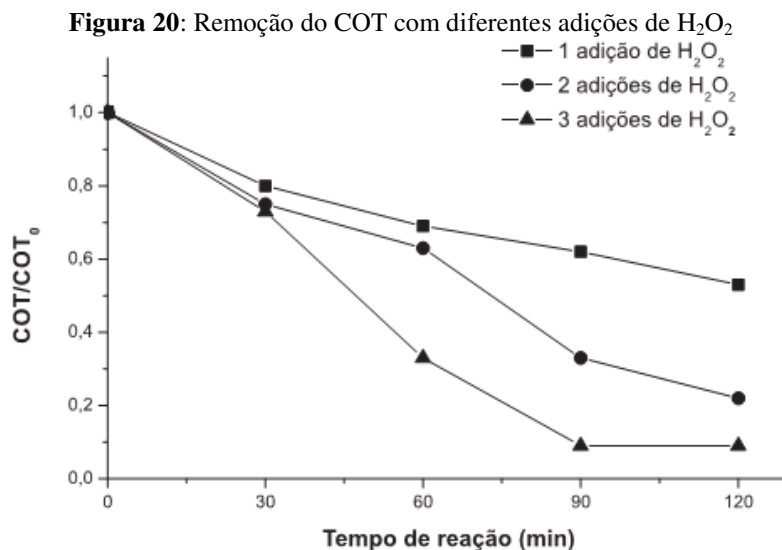
Nos processos foto-Fenton, a reação de Fenton é realizada na presença de radiação UV, o que melhora a eficiência da reação por ser uma fonte adicional de geração de radicais hidroxila conforme equações (13) e (14) (LEWINSKY, 2007):





Tiburtius (2009) avaliou a degradação de BTX por foto-Fenton, em meio aquoso, utilizando-se reator batelada com recirculação, sendo que o sistema foi irradiado com luz solar (UV-A, 3 mW/cm<sup>2</sup>) sob as condições iniciais de: pH 3; de Fe<sup>2+</sup> 10 mg/L; de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 mg/L. Neste experimento, foram feitas 3 adições sucessivas de peróxido de hidrogênio, e após 120 minutos foi possível obter um remoção de 60% do COT inicial.

O fato de ter feito 3 adições de peróxido no experimento foi explicado por outro experimento de Tiburtius (2009), no qual foi avaliado o COT, em função do COT inicial representado como COT<sub>0</sub>, nas mesmas condições, porém variando-se a adição de peróxido de hidrogênio em uma, duas e três vezes, conforme figura 20.



**Fonte:** TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. Quím. Nova, vol 32, N° 8, 2009. p 2058-2063.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados no presente trabalho e seus respectivos fabricantes estão descritos conforme tabela 12:

**Tabela 12:** Reagentes utilizados no laboratório

Reagentes	Fabricante	Etapa na qual foi utilizado
Benzeno P.A.	Vetec	Curvas de calibração
Tolueno P.A	Vetec	Curvas de calibração
Etilbenzeno P.A.	Sigma-Aldrich	Curvas de calibração
Xilenos P.A.	Riedel-de-Haën	Curvas de calibração
Sulfato ferroso P.A.	Vetec	POA
Peróxido de hidrogênio 30-32%	Vetec	POA
Ácido sulfúrico 95-98%	Sigma-Aldrich	POA
Gasolina tipo C com 20% de etanol	Ipiranga	POA
Vanadato de amônio 99%	Sigma-Aldrich	Determinação da % $H_2O_2$
Sulfito de sódio P.A.	Riedel-de-Haën	Determinação % COT

Fonte: próprio autor

Durante a realização deste trabalho o Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) publicou uma nota no Diário Oficial da União (DOU) aumentando a porcentagem de adição de AEAC adicionado à gasolina de 20 para 25% (Anexo 3). Como a coleta de gasolina tipo C do presente trabalho foi feita antes desta publicação, a gasolina tipo C utilizada foi de 20% de AEAC, em sua composição.

### **3.2 CONTAMINAÇÃO SIMULADA DE ÁGUA COM GASOLINA**

Em um recipiente de vidro foram adicionados 20 litros de água e 20 mL de gasolina tipo C (sem aditivos) contendo 20% de etanol. A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos a 750 rpm.

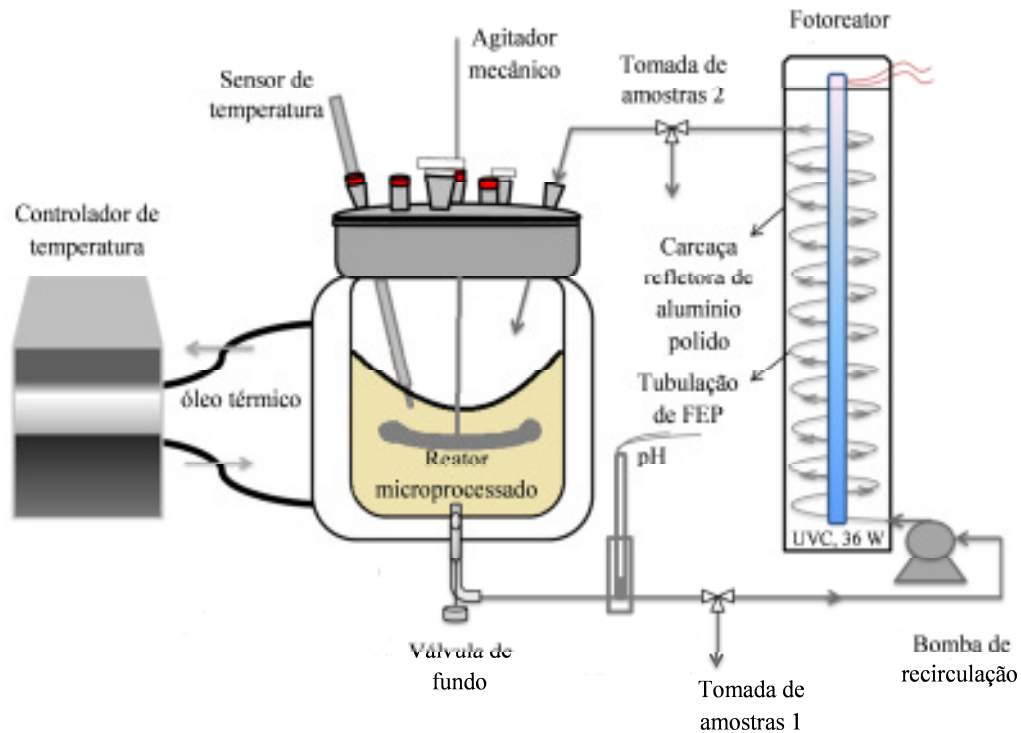
Em seguida a mistura permaneceu em repouso por 30 minutos e a pluma, parte superior da mistura que não solubilizou em água, foi separada da solução aquosa contendo compostos de gasolina solúveis em água. Aproximadamente 18 litros da parte inferior contendo água contaminada com compostos solúveis da gasolina foram armazenados em uma bombona de polietileno para o estudo de POA.

### **3.3 REATORES**

Neste trabalho foram utilizados dois diferentes tipos de reatores: um reator batelada com recirculação e um reator contínuo, conforme ilustrações das figuras 21 e 22.

Ao reator batelada com recirculação, figura 21, (marca Atlas Potassium da Syrris Brasil) foi acoplada uma bomba de diafragma (marca ProMinent) com capacidade de bombeamento entre 13,6 e 28,6 L/h, para permitir que a mistura do reator fosse irradiada pela lâmpada germicida 36 W (lâmpada UVC, 254 nm). Na construção do fotoreator, acoplado ao reator batelada, foi usado um tubo de copolímero de polietileno-polipropileno fluorado (FEP), de 4270 mm de comprimento, 4,8 mm de diâmetro interno e 6,4 mm de diâmetro externo, transparente a radiação UV abrigado em uma carcaça de alumínio. O reator batelada é encamisado e permite o controle preciso da temperatura do meio reacional.

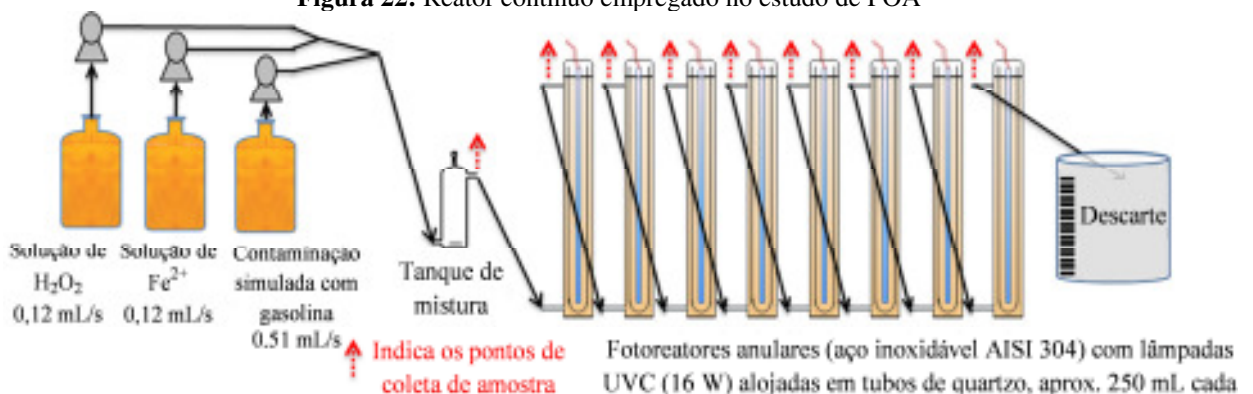
**Figura 21:** Reator batelada com recirculação empregado no estudo de POA



Fonte: próprio autor

O reator contínuo, figura 22, foi constituído por três tanques de armazenamento de vidro a partir das quais as soluções com íons  $\text{Fe}^{2+}$ , peróxido de hidrogênio e a água contaminada com gasolina foram bombeadas empregando-se bombas de diafragma (marca ProMinent). As soluções dos reagentes e a água contaminada foram misturadas em um tanque de mistura de vidro e a partir daí foram bombeadas para 8 fotoreatores anulares que contém uma lâmpada UVC, 16 W, alojada em um tubo de quartzo de 20 mm de diâmetro interno, que por sua vez era alojado em um tubo de aço inox 304 com 420 mm de diâmetro interno. Pontos de coleta após o tanque de mistura e após cada fotoreator anular são mostrados na figura 22.

**Figura 22:** Reator contínuo empregado no estudo de POA



Fonte: próprio autor

### 3.4 MÉTODOS

A seguir estão descritos os procedimentos utilizados durante os experimentos para a quantificação do peróxido de hidrogênio, do COT, do pH. Também é descrito o procedimento adotado na cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.

#### 3.4.1 *DETERMINAÇÃO DO pH*

Antes de cada experimento foi feita a calibração do medidor de pH (pHmetro Tecnal modelo Tec 2) a fim de garantir a confiabilidade das leituras do equipamento. O pH foi medido no meio recirculante por meio de adaptação no reator batelada (figura 21). No caso do reator contínuo amostras foram recolhidas nos pontos de amostragem indicados na figura 22 e o pH foi medido na amostra.

#### 3.4.2 *DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)*

O equipamento utilizado para medida do COT foi o Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900, fabricante GE Analytical Instruments, figura 23.

**Figura 23:** Analisador de COT



**Fonte:** próprio autor

A análise do COT foi efetuada empregando-se 40 mL de amostra coletada durante os ensaios de degradação da água contaminada com gasolina. No reator batelada fixaram-se os tempos para a coleta em: 0, 5, 20, 60, 80 e 120 minutos transferindo-se as amostras para um *vial* contendo sulfito de sódio suficiente para remover o peróxido de hidrogênio restante, conforme equação (15):



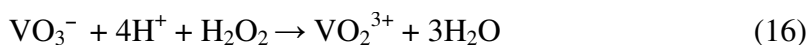
No reator contínuo as amostras foram coletadas na saída de cada fotoreator após o reator estar em regime permanente, cerca de 2 h, e tratadas, quanto à adição de sulfito, do mesmo modo como no reator batelada.

O analisador de COT opera em condições supercríticas (375°C e 22,1 MPa) empregando persulfato de sódio e ácido fosfórico para permitir que toda matéria orgânica seja convertida em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Posteriormente a análise do dióxido de carbono é feita por infravermelho (IR) permitindo quantificar o carbono orgânico total da amostra. O aparelho foi calibrado com padrões de hidrogenoftalato de potássio em água deionizada com quantidade de carbono conhecido. Este equipamento permite a medida do carbono inorgânico total que é calibrado com solução aquosa de carbonato de sódio de concentração conhecida. Todas as leituras foram quantificadas em ppm.

Para cada determinação de COT, o Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900 efetuou 4 leituras.

### 3.4.3 DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A concentração de peróxido de hidrogênio no meio reacional foi determinada através da metodologia proposta por Nogueira *et al.* (2004), na qual o metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) reage com o peróxido de hidrogênio, em meio ácido, conforme equação (16):





O cátion de vanádio gerado,  $\text{VO}_2^{3+}$ , apresenta coloração vermelha alaranjada e possui absorção máxima em 450 nm, onde foi feita sua determinação.

A quantificação do peróxido de hidrogênio foi realizada em um espectrofotômetro da marca SmartSpectro. A curva de calibração foi obtida conforme descrito por Nogueira *et al.* (2004). O procedimento consiste em misturar volumes iguais de solução aquosa de peróxido de hidrogênio e de solução aquosa contendo íons vanadato em meio ácido, variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio dentro da faixa de linearidade, medindo-se a absorbância. O peróxido de hidrogênio a partir do qual foram preparadas as soluções teve a concentração determinada por permanganometria.

O mesmo procedimento foi então aplicado nas amostras colhidas no reator batelada (nos tempos indicados no item 3.4.2) e no reator contínuo (nos pontos de coleta, item 3.4.2).

#### 3.4.4 DETERMINAÇÃO POR CG/MS

Para determinação qualitativa dos aromáticos presentes no POA, foi usado um cromatógrafo gasoso Agilent modelo 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Agilent modelo 5975C com sistema de injeção automático CTC PAL, com sistema de aquecimento por *headspace*, sendo a metodologia adaptada de Sakata *et al.* (2004). Para a separação dos componentes da mistura empregou-se uma coluna Agilent HP-5MS (30 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$ ) e vazão de hélio de 1,3 mL/min. A programação de temperatura foi de 40°C inicialmente e por dois minutos, aumentando-se a temperatura 3°C/min até a temperatura de 65°C, mantendo-se essa temperatura por 1 minuto e em seguida aumentando-se a temperatura 3°C/min até 120°C, mantendo-se essa temperatura por 3 minutos.

As análises foram realizadas com injetor no modo Split 250°C (Split ratio 1:14). A linha de transferência foi mantida a 230°C. O espectrômetro de massas foi operado em modo SIM (*Selected Ion Monitoring*, impacto de elétrons a 70 eV, 1129 V) e os íons monitorados foram 52,00, 77,00 e 78,00 u.m.a., inicialmente para benzeno; 65,00, 91,00 e 92,10 u.m.a. após 3,5 minutos de análise para o tolueno; e 77,00, 91,00 e 106,10 u.m.a. para o etilbenzeno e os xilenos após 5,0 minutos de análise. Após 9,0 minutos de análise os íons 77,00, 156,00 e 158,00 u.m.a. foram monitorados para a detecção do padrão interno de bromobenzeno.

A preparação da amostra para análise de *headspace* foi feita adicionando-se exatamente 2 mL da amostra colhida, durante o processo oxidativo avançado, a 100 mL de uma mistura de água deionizada e metanol (50:50 v/v) para que a reação fosse interrompida. Em um *vial* de 20 mL foram adicionados 5 mL da amostra diluída para serem analisados por *headspace*. O *vial*, devidamente fechado foi aquecido a 80°C por 20 minutos agitando-se a 500 rpm. A seringa usada para transferir a amostra foi aquecida a 85°C e 400 µL da fase vapor foram injetados para análise.

### 3.4.5 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

O valor teórico do tempo de residência de um reator é calculado conforme equação (17) (LEVENSPIEL, 2000).

$$\tau = \frac{V}{v} \quad (17)$$

Onde:

$\tau$  = tempo de residência do reator (h);

$V$  = volume do reator (L);

$v$  = vazão volumétrica (L/h).

Para determinar o tempo de residência teórico no reator batelada com recirculação, foi aplicada a equação (17), usando-se as condições experimentais de volume do reator e vazão volumétrica da recirculação.

Para determinação do tempo de residência teórico do reator contínuo, foi utilizada a equação (17), levando-se em consideração a quantidade de fotoreatores em série, o volume de cada fotoreator, o volume do tanque de mistura e a vazão volumétrica utilizada nos experimentos.

Segundo Fogler (2002), é possível determinar o tempo de residência de um reator aplicando-se o método de grau, no qual um traçador é injetado continuamente na entrada do reator e sua concentração é medida na saída do reator.

O tempo de residência foi determinado utilizando-se inicialmente, e por duas horas, água destilada bombeada através de três bombas, sendo que a sucção de todas as bombas estavam no mesmo reservatório, até o reator contínuo, nas mesmas vazões utilizadas durante o estudo do processo oxidativo avançado. Após esse período a água destilada foi trocada por água acidificada com ácido fosfórico, pH 1,0, e o tempo para que ocorresse variação do pH na saída do reator contínuo foi medido com uso de um cronômetro, e o pH foi medido por meio de um eletrodo de vidro adaptado no efluente do reator.

### 3.4.6 DETERMINAÇÃO DAS EQUAÇÕES DO DOE

O DOE, *Design of Experiments* ou Planejamento de experimentos, é uma ferramenta estatística na qual são escolhidos fatores cujos efeitos devem ser testados sobre uma variável resposta. No presente trabalho os fatores escolhidos foram a: concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Uma vez escolhidos os fatores é necessário determinar os níveis dos fatores. Os níveis determinam os valores máximos e mínimos para cada fator escolhido. No presente trabalho os níveis propostos para as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  são apresentados na tabela 13:

Tabela 13: Níveis do DOE		
Nível	Concentração $\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)	Concentração $\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)
+ 1	680	80
- 1	340	40

Fonte: próprio autor

Como foram escolhidos 2 fatores para serem estudados em 2 níveis, foi aplicado o planejamento de experimentos  $2^2$ , sendo que o número exponencial representa a quantidade de fatores (BARROS, 2002).

O valor de remoção de COT (%) foi escolhido como variável resposta deste trabalho. Porém para garantir que a variável resposta tenha confiabilidade nos resultados, todos os experimentos foram feitos em duplicata. Optou-se por fazer um experimento no ponto central do DOE (510 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 60 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) com objetivo de melhorar a representação gráfica dos resultados.

Para determinação do efeito dos fatores sobre a variável resposta foi elaborada a tabela de coeficientes de contrastes, como pode ser observado na tabela 14 (BARROS, 2002).

**Tabela 14:** Coeficientes de contrastes

Tratamento	Média	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> xFe <sup>2+</sup>
1	+ 1	- 1	- 1	+ 1
2	+ 1	+ 1	- 1	- 1
3	+ 1	- 1	+ 1	- 1
4	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1
$\Sigma$	$y_i$ média	$y_i$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$y_i$ Fe <sup>2+</sup>	$y_i$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> x Fe <sup>2+</sup>
Divisor	4	2	2	2
Efeito	$y_i$ média/4	$y_i$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /2	$y_i$ Fe <sup>2+</sup> /2	

Fonte: próprio autor

A seguir foi elaborada a tabela de Análise de Variância (ANOVA) para determinação do F calculado de cada fator, para posteriormente fazer a comparação com o F de Snedecor (Anexo 5). A tabela 15 ilustra as equações usadas para cada fator.

**Tabela 15:** Análise de Variância

Fonte	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$(\text{Efeito})^2 \cdot n \cdot 2^{k-2}$	$p - 1$	$SQ \text{ H}_2\text{O}_2 / (p - 1)$	$MQ \text{ H}_2\text{O}_2 / MQ \text{ erro}$
Fe <sup>2+</sup>	$(\text{Efeito})^2 \cdot n \cdot 2^{k-2}$	$p - 1$	$SQ \text{ Fe}^{2+} / (p - 1)$	$MQ \text{ Fe}^{2+} / MQ \text{ erro}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> xFe <sup>2+</sup>	$(\text{Efeito})^2 \cdot n \cdot 2^{k-2}$	$p - 1$	$SQ \text{ H}_2\text{O}_2\text{xFe}^{2+} / (p - 1)$	$MQ \text{ H}_2\text{O}_2\text{xFe}^{2+} / MQ \text{ erro}$
Erro	$SQT - \Sigma SQ \text{ Efeitos}$	$(N-1) - m$	$SQ \text{ erro} / [(N-1) - m]$	
Total	$s^2 \cdot (N-1)$	$N - 1$	$SQ \text{ total} / (N-1)$	

**Fonte:** próprio autor. n= número de réplicas; k = número de fatores;  $s^2$  = variância amostral; N = número total de experimentos;  $p$  = número de parâmetros no modelo;  $m$  = número de níveis distintos da variável independente; SQ = Soma quadrática; SQT = Soma quadrática total; MQ = Média quadrática.

Uma vez determinado o F calculado para cada fator, deve-se então comparar este valor obtido com o F tabelado (Anexo 5), e caso F calculado seja maior do que o F tabelado, então pode-se dizer que o fator é significativo. Após ter todos os valores determinados conforme as tabelas

14 e 15 é possível estabelecer uma equação que demonstre como será o comportamento da variável resposta em função da variação da concentração inicial dos fatores. Mas somente devem ser colocadas nesta equação as variáveis que foram consideradas significativas (BARROS, 2002).

A equação (18) representa uma estimativa de como os fatores estudados (concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) afetam a variável resposta, no caso deste estudo a % remoção de COT.

$$\hat{y} = y_{i \text{ média}}/4 + (y_{i \text{ H}_2\text{O}_2}/2) \cdot X_1 + (y_{i \text{ Fe}^{2+}}/2) \cdot X_2 + (y_{i \text{ H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}^{2+}}) \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (18)$$

Onde:

$\hat{y}$ : variável resposta (% remoção de COT);

$X_1$ : adotar os valores -1 (equivalente a 340 mg/L) ou +1 (equivalente a 680 mg/L)

$X_2$ : adotar os valores -1 (equivalente a 40 mg/L) ou +1 (equivalente a 80 mg/L)

### 3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.5.1 REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO

O procedimento geral de como foram efetuados os experimentos de POA empregando-se o reator batelada com recirculação é detalhado a seguir. O banho de recirculação (com fluído térmico) da camisa do reator foi ligado inicialmente. Adicionou-se ao reator 1020 mL da solução de contaminação simulada de água com gasolina e 480 mL de água deionizada ao reator, para completar o volume inicial do reator igual a 1500 mL. Este procedimento visa ajustar a concentração inicial de modo a simular a diluição que ocorre no reator contínuo, após a mistura dos reagentes. Ligou-se o reator e foram inseridas as seguintes condições do processo: agitação de 300 rpm, temperatura interna do reator de 25°C e vazão de recirculação de 28,6 L/h. Adicionou-se 1 mL de solução  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}$  1:3 (v/v), de modo a ajustar o pH em aproximadamente 2,5. Adicionou-se a massa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  determinada ao experimento dissolvida no próprio meio reacional. Retirou-se uma amostra para a medida do COT inicial do reator. Ligou-se a lâmpada UVC do reator e, somente então, adicionou-se a quantidade

determinada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao reator. O tempo de reação foi cronometrado a partir desse momento. Amostras para a determinação do COT foram coletadas na tomada de amostra 1, figura 21, nos tempos: 0, 5, 20, 60, 80 e 120 minutos. O pH foi anotado nos tempos de reação indicados. Em cada coleta de amostras o COT e a concentração de peróxido de hidrogênio foram determinados.

Na melhor condição de reação, o experimento de degradação foi repetido e amostras foram coletadas para a determinação dos BTEX por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. Nesse caso 2 mL de amostra da solução contida no reator foram coletadas para análise nos tempos indicados e a amostra foi preparada de acordo com o item 3.4.4.

### 3.5.2 REATOR CONTÍNUO

O procedimento geral de como foram efetuados os experimentos de POA empregando-se o reator contínuo é detalhado a seguir. Preparou-se as soluções estoque de peróxido de hidrogênio, de íons ferrosos (empregando-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$  1:3 (v/v), na proporção de 4,4 mL de solução para cada litro de solução preparada) levando-se em consideração à diluição no tanque de mistura. Os tanques contendo essas soluções e o tanque de armazenamento contendo a solução de contaminação simulada de gasolina foram conectados às respectivas bombas, figura 22. Ligaram-se as bombas para transferência dos reagentes e da solução aquosa contaminada com gasolina para o tanque de mistura, que por sua vez era conectado em sequência com os reatores contínuos. A vazão de cada uma das bombas permaneceu fixa em todos os experimentos:  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,12 mL/s,  $\text{Fe}^{2+}$  0,12 mL/s e solução aquosa contaminada com gasolina 0,51 mL/s. Aguardou-se 2 horas até que o reator entrasse em regime permanente, em temperatura ambiente. As amostras foram coletadas após o tanque de mistura, e após cada um dos fotoreatores anulares de fluxo contínuo. Em cada coleta de amostras foram analisados o pH, o COT e a concentração de peróxido de hidrogênio.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 16 são apresentados os valores do percentual de remoção do COT, em função das concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos ao final do processo foto-Fenton. Os experimentos foram efetuados em duplicata. O ponto central ( $C_{0H_2O_2} = 510$  mg/L e  $C_{0Fe^{2+}} = 60$  mg/L) foi determinado somente com uma réplica, com objetivo de melhorar a representação gráfica dos resultados. Na tabela 16 é apresentada a média de cada resultado de % de remoção de COT e o intervalo de confiança.

**Tabela 16:** Remoção de COT em reator batelada e contínuo, variando-se as concentrações iniciais de peróxido de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ , aplicando-se POA.

exp. n°	Reator	Concentração inicial		% de Remoção*	
		$C_{0H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{0Fe^{2+}}$ (mg/L)	COT $\pm$ I.C. (%)	$H_2O_2$ (%)
1	BATELADA COM RECIRCULÇÃO	680	80	78,5 $\pm$ 0,0	100
2		680	80	74,0 $\pm$ 0,0	100
3		680	40	78,7 $\pm$ 0,0	100
4		680	40	80,1 $\pm$ 0,0	100
5		510	60	73,1 $\pm$ 0,0	100
6		340	40	69,2 $\pm$ 0,0	100
7		340	40	73,7 $\pm$ 0,0	100
8		340	80	61,9 $\pm$ 0,0	100
9		340	80	66,7 $\pm$ 0,0	100
10	CONTÍNUO	680	80	82,3 $\pm$ 0,0	100
11		680	80	84,8 $\pm$ 0,0	100
12		680	40	87,9 $\pm$ 0,0	100
13		680	40	86,7 $\pm$ 0,0	100
14		510	60	69,3 $\pm$ 0,0	100
15		340	40	25,0 $\pm$ 0,2	100
16		340	40	27,8 $\pm$ 0,3	100
17		340	80	21,6 $\pm$ 0,1	100
18		340	80	29,4 $\pm$ 0,1	100

**Fonte:** próprio autor. \*Os resultados de % de remoção do COT e do peróxido de hidrogênio no reator contínuo foram obtidos na saída do último fotoreator anular. No o reator batelada com recirculação, os resultados foram obtidos após 120 minutos de reação e no reator contínuo os resultados foram obtidos após a saída do último fotoreator.

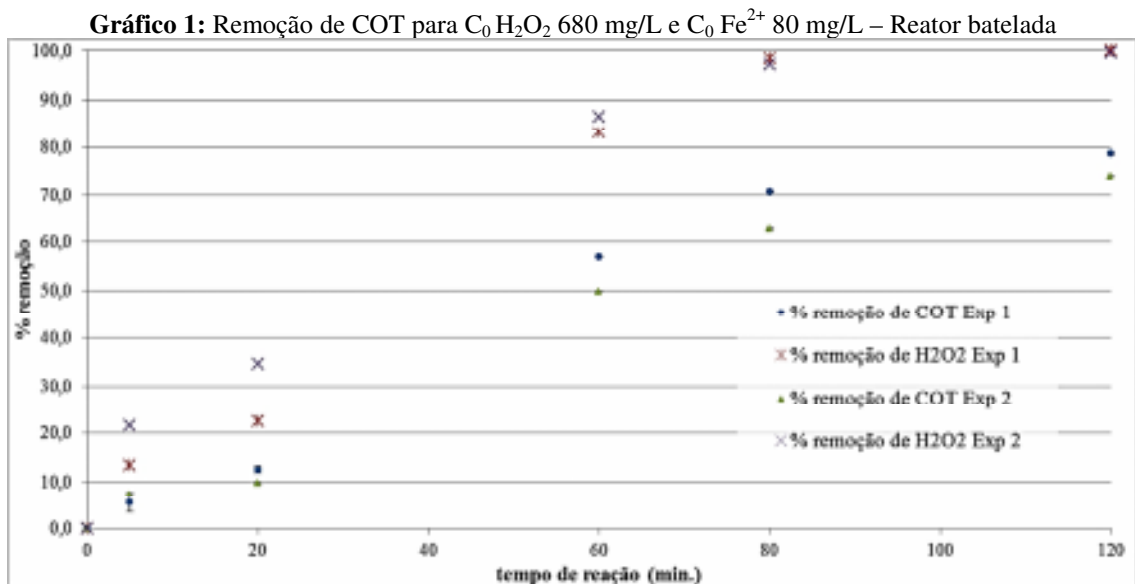
No reator contínuo os valores de  $C_{0H_2O_2}$  e  $C_{0Fe^{2+}}$  foram obtidos por meio de mistura dos reagentes considerando-se as vazões do reator a partir de soluções mais concentradas. A diluição do poluente, devido ao bombeamento da solução de peróxido de hidrogênio e da

solução contendo íons ferrosos, foi considerada para o cálculo da remoção do poluente neste reator.

É possível notar que a remoção do COT é influenciada pela concentração dos reagentes de Fenton empregados no processo oxidativo, sendo o reator contínuo mais suscetível à variação da concentração inicial do reagente de Fenton. É bastante provável que a radiação UVC percorra o menor caminho ótico no reator batelada, através do tubo de FEP e seja melhor refletida pela carcaça de alumínio tornando o aproveitamento da radiação maior nesse reator.

#### 4.1 REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO

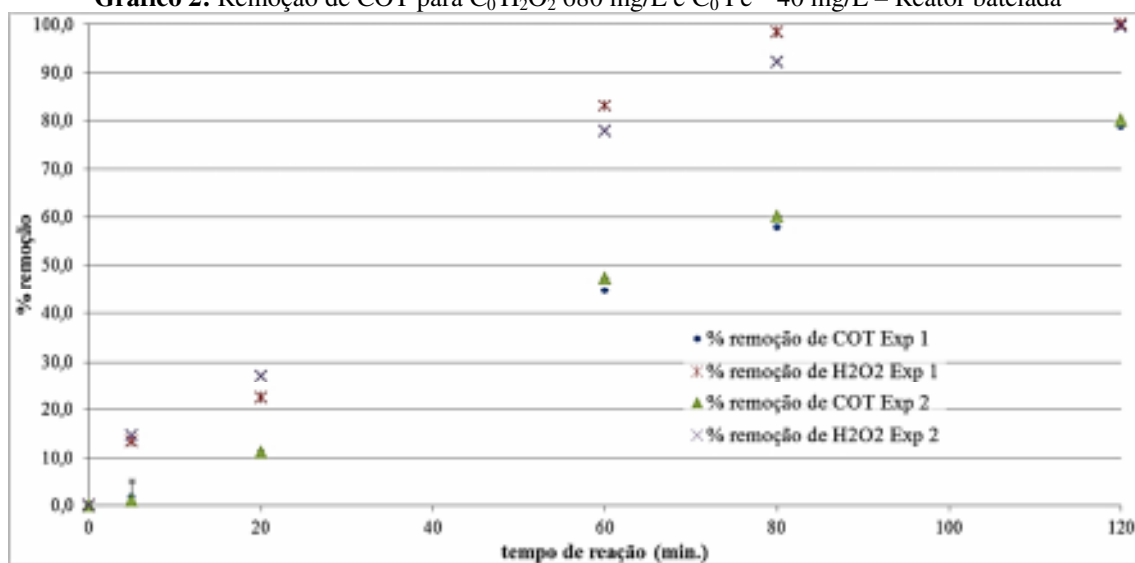
Nos gráficos 1, 2, 3 e 4 estão destacados os resultados encontrados para cada condição experimental em duplicata, no reator batelada com recirculação. No gráfico 5 é mostrada a remoção de COT e de  $H_2O_2$  no ponto central. Os resultados obtidos em cada experimento do reator batelada com recirculação encontram-se no Apêndice A.



Fonte: próprio autor

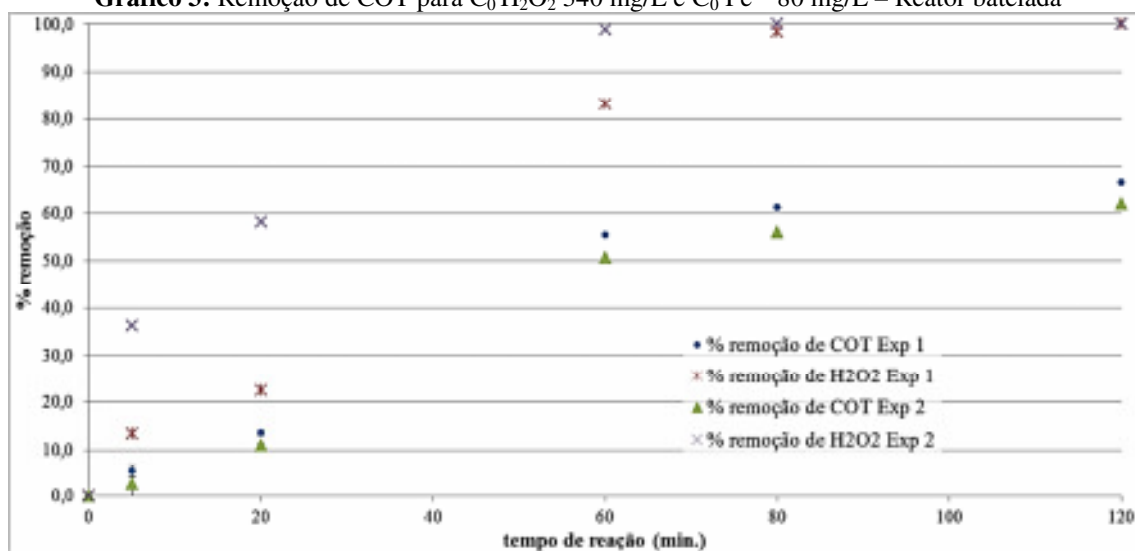


**Gráfico 2:** Remoção de COT para  $C_0 \text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $C_0 \text{Fe}^{2+}$  40 mg/L – Reator batelada



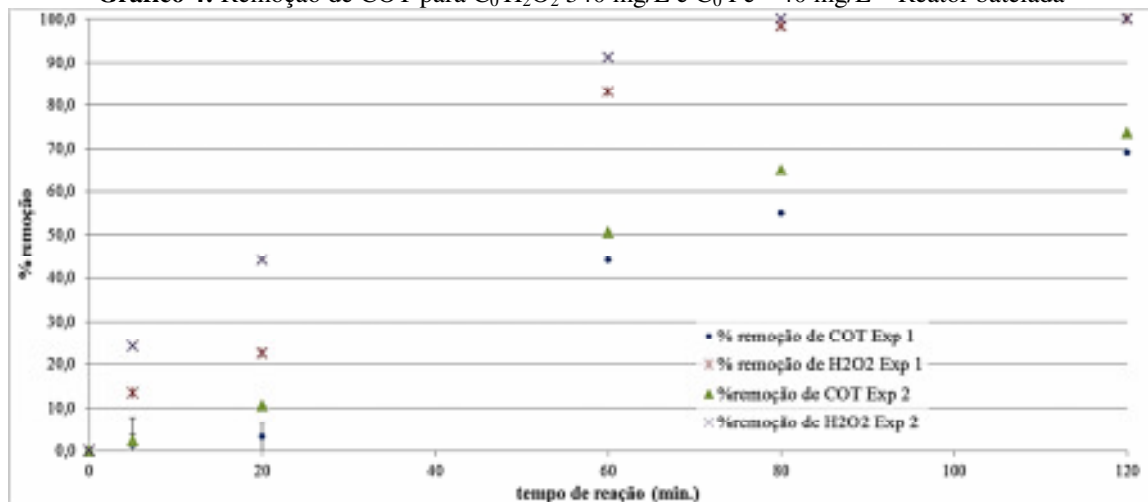
Fonte: próprio autor

**Gráfico 3:** Remoção de COT para  $C_0 \text{H}_2\text{O}_2$  340 mg/L e  $C_0 \text{Fe}^{2+}$  80 mg/L – Reator batelada



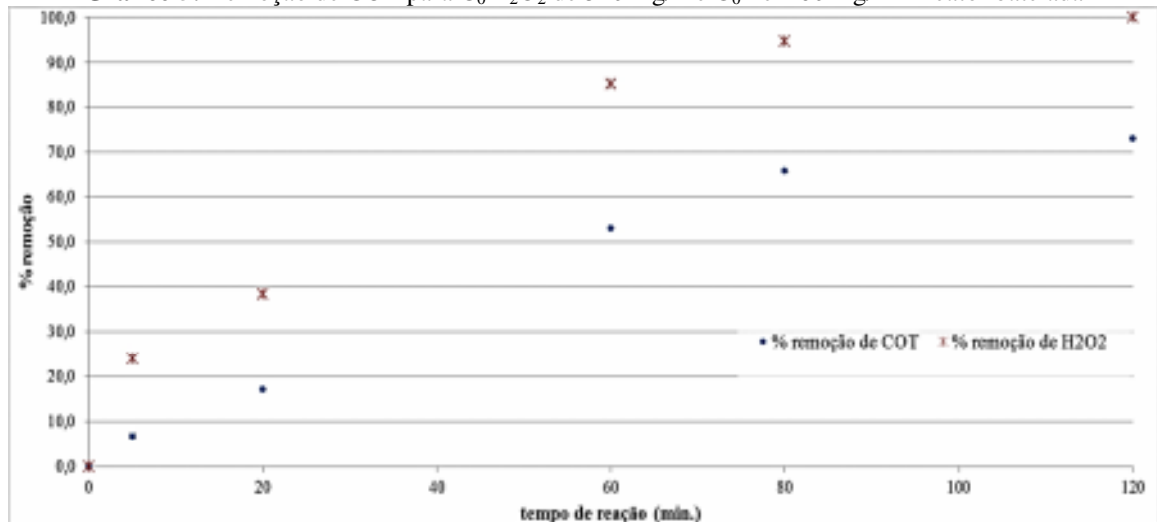
Fonte: próprio autor

**Gráfico 4:** Remoção de COT para  $C_0 \text{H}_2\text{O}_2$  340 mg/L e  $C_0 \text{Fe}^{2+}$  40 mg/L – Reator batelada



Fonte: próprio autor

**Gráfico 5:** Remoção de COT para  $C_0 \text{H}_2\text{O}_2$  de 510 mg/L e  $C_0 \text{Fe}^{2+}$  60 mg/L – Reator batelada



Fonte: próprio autor

Nos gráficos 1 a 4 em que os experimentos foram repetidos nota-se boa reprodutibilidade nos resultados. O valor de remoção no ponto central se aproxima dos valores obtidos com menor concentração dos íons ferrosos. É provável que uma maior concentração de íons ferrosos afete negativamente o processo oxidativo pela diminuição da transmitância do meio reacional (LEWINSKY, 2007).

A tabela 17 ilustra os resultados do tratamento estatístico, aplicado aos valores do reator batelada com recirculação na tabela 16, empregando-se o Minitab 16 Statistical Software.

**Tabela 17:** Análise estatística da remoção de COT no reator batelada com recirculação (95% significância)

	<b>Fator</b>	<b>Coefficiente</b>	<b>Erro padrão do</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
			<b>coeficiente</b>		
Variáveis	<b>x<sub>1</sub></b> (C <sub>0H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> )	4,975	1,012	4,92	0,008
	<b>x<sub>2</sub></b> (C <sub>0Fe<sup>2+</sup></sub> )	-2,575	1,012	-2,55	0,064
Interação 1 <sup>a</sup>	<b>x<sub>1</sub> . x<sub>2</sub></b>	1,000	1,012	0,99	0,379
Ponto central		0,250	3,035	0,08	0,938
Constante		72,850	1,012	72,01	0,000
Coeficiente de correlação ajustado: 77,6%					

Fonte: próprio autor

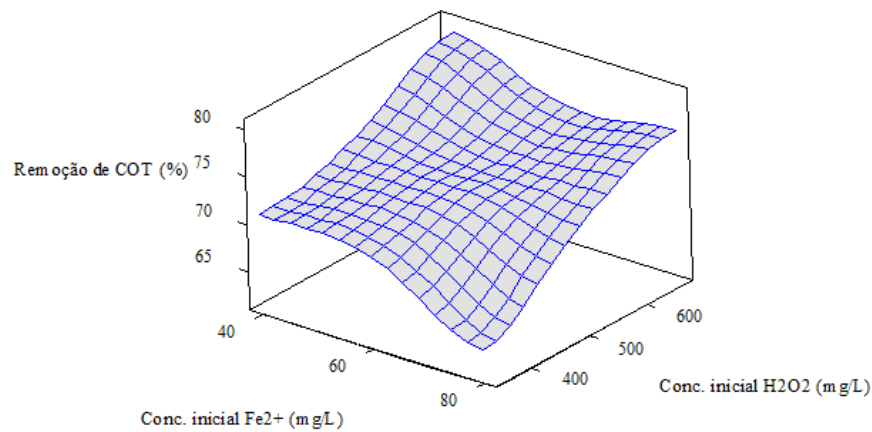
O valor de  $P < 0,05$  representa que somente a concentração de peróxido de hidrogênio influenciou na % remoção do COT. Portanto a equação (20) pode ser usada, para estimar esse percentual de remoção, quando se deseja alterar a concentração de peróxido de hidrogênio entre 340 e 680 mg/L, no reator batelada com recirculação. Ao aplicar o valor da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na equação (20) considerar que o valor +1 representa o valor de 680 mg/L e o valor -1 representa o valor de 340 mg/L, já que a equação (20) esta codificada.

$$\text{Remoção de COT (\%)} = 72,85 + 4,975 \times \text{Concentração H}_2\text{O}_2 \quad (20)$$

Os coeficientes encontrados na tabela 17 para os fatores: concentração de íons Fe<sup>2+</sup> e a interação dos fatores H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> x Fe<sup>2+</sup> não foram significativos por apresentarem valor de  $P > 0,05$  e por isso os coeficientes destes fatores foram excluídos da equação 20.

Na figura 24 é possível observar a distribuição dos resultados encontrados no DOE do reator batelada com recirculação.

**Figura 24:** Superfície de resposta no reator batelada com recirculação



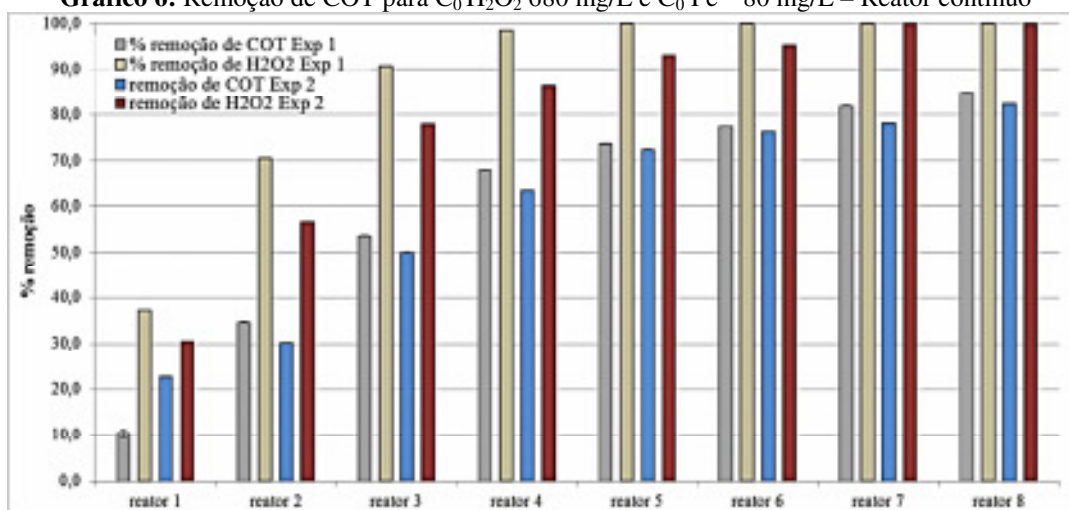
**Fonte:** próprio autor

Observa-se na figura 24, uma maior remoção da carga orgânica na condição em que se empregou o peróxido de hidrogênio em maior concentração e os íons ferrosos em menor concentração. É possível que maiores concentrações de íons ferrosos diminuam a transmitância do meio reacional afetando negativamente o processo foto-Fenton (LEWINSKY, 2007).

## 4.2 REATOR CONTÍNUO

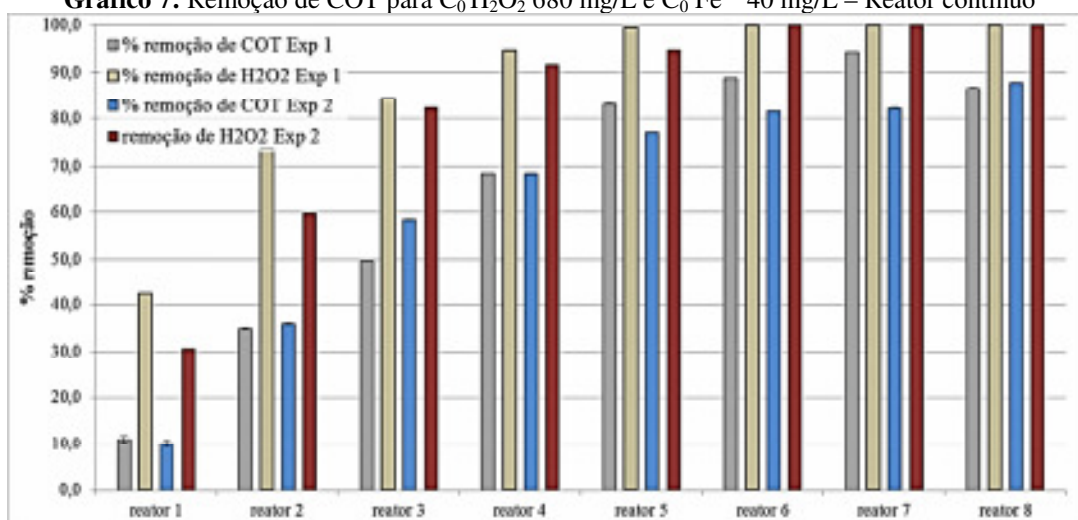
Nos gráficos 6, 7, 8 e 9 estão destacados os resultados encontrados para cada condição experimental em duplicata, no reator contínuo. No gráfico 10 são mostrados os valores de remoção de COT e de  $H_2O_2$  no ponto central. Os dados obtidos em cada experimento do reator contínuo encontram-se no Apêndice B.

**Gráfico 6:** Remoção de COT para  $C_0 H_2O_2$  680 mg/L e  $C_0 Fe^{2+}$  80 mg/L – Reator contínuo



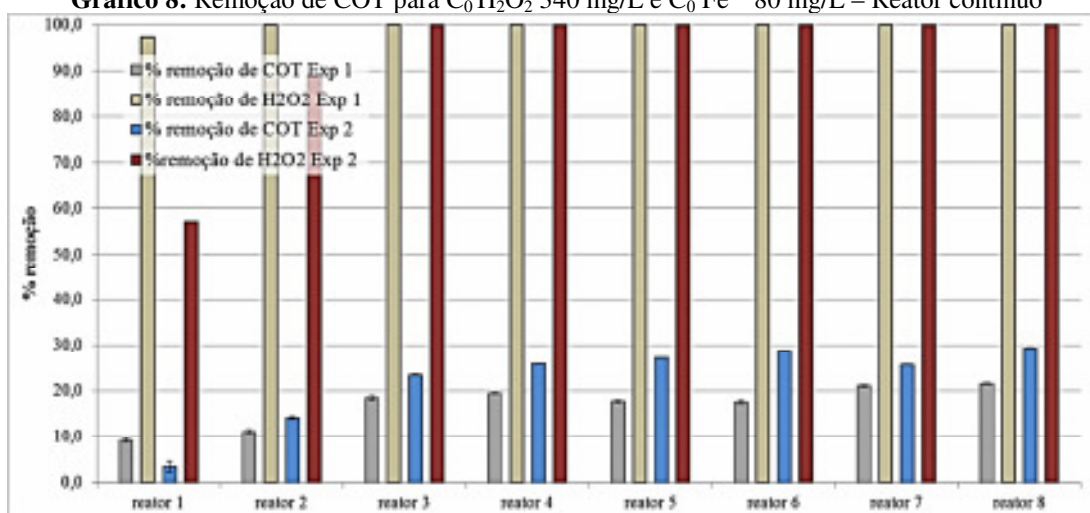
Fonte: próprio autor

**Gráfico 7:** Remoção de COT para  $C_0 H_2O_2$  680 mg/L e  $C_0 Fe^{2+}$  40 mg/L – Reator contínuo

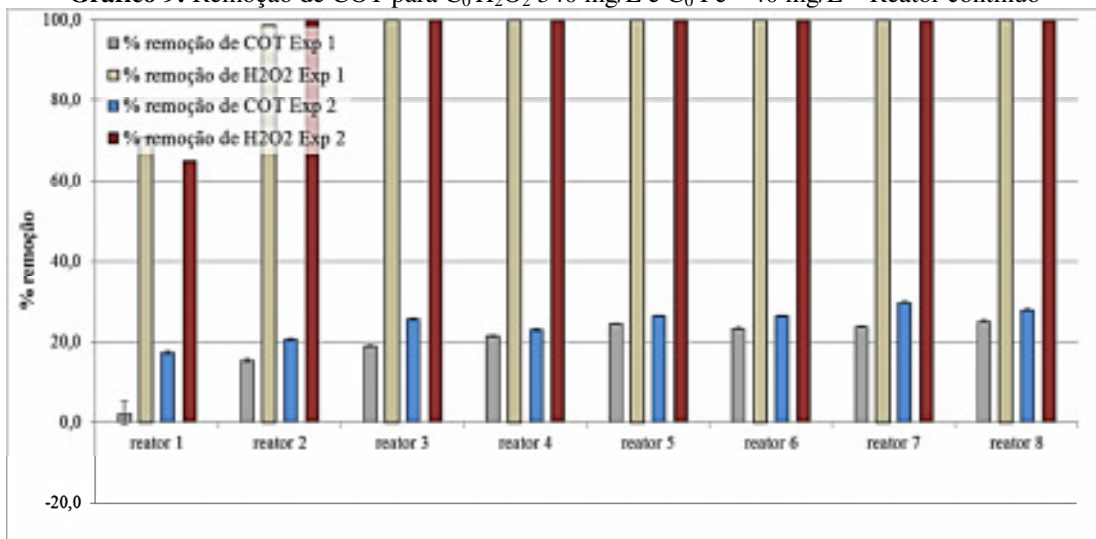


Fonte: próprio autor

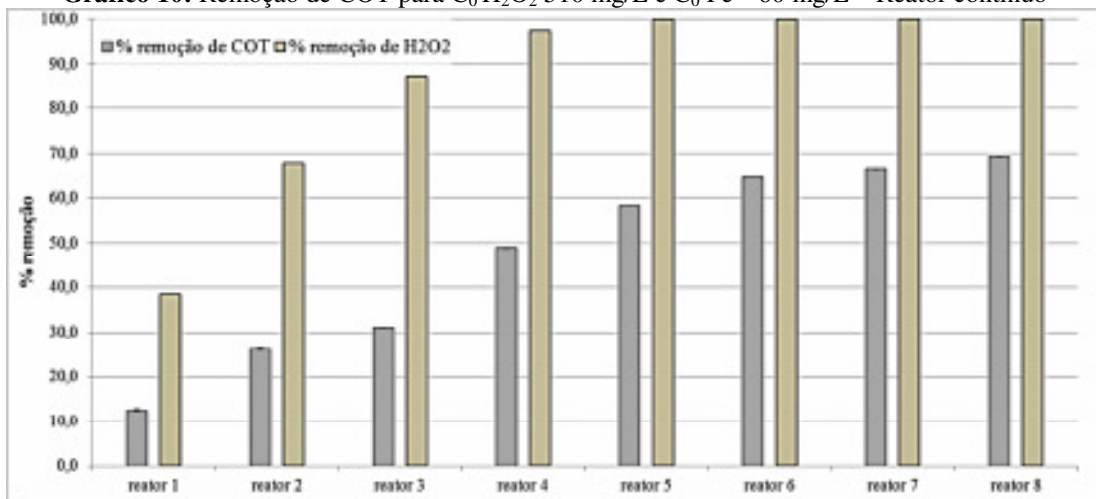
**Gráfico 8:** Remoção de COT para  $C_0 H_2O_2$  340 mg/L e  $C_0 Fe^{2+}$  80 mg/L – Reator contínuo



Fonte: próprio autor

**Gráfico 9:** Remoção de COT para  $C_0 \text{H}_2\text{O}_2$  340 mg/L e  $C_0 \text{Fe}^{2+}$  40 mg/L – Reator contínuo

Fonte: próprio autor

**Gráfico 10:** Remoção de COT para  $C_0 \text{H}_2\text{O}_2$  510 mg/L e  $C_0 \text{Fe}^{2+}$  60 mg/L – Reator contínuo

Fonte: próprio autor

Nos gráficos 6 a 9 em que os experimentos foram repetidos nota-se boa reprodutibilidade nos resultados obtidos quanto à remoção da carga orgânica. O valor de remoção no ponto central se aproxima dos valores obtidos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  40 mg/L.

Neste reator a variação da concentração dos íons ferrosos, mantendo-se fixa a quantidade empregada de peróxido, exerce pouca influência na remoção da carga orgânica. Não foi possível encontrar boa explicação para essa diferença.

A tabela 18 ilustra os resultados do tratamento estatístico, aplicado aos valores do reator contínuo na tabela 16, empregando-se o Minitab 16 Statistical Software.

**Tabela 18:** Análise estatística da remoção de COT no reator contínuo (95% significância)

	<b>Fator</b>	<b>Coefficiente</b>	<b>Erro padrão do</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
			<b>coeficiente</b>		
Variáveis	$x_1$ ( $C_{O_2H_2O_2}$ )	29,737	1,092	27,22	0,000
	$x_2$ ( $C_{OFe^{2+}}$ )	-1,163	1,092	-1,06	0,347
Interação 1ª	$x_1 \cdot x_2$	-0,712	1,092	-0,65	0,550
Ponto central		13,612	3,277	4,15	0,014
Constante		55,688	1,092	50,98	0,000
Coeficiente de correlação ajustado: 98,9%					

Fonte: próprio autor

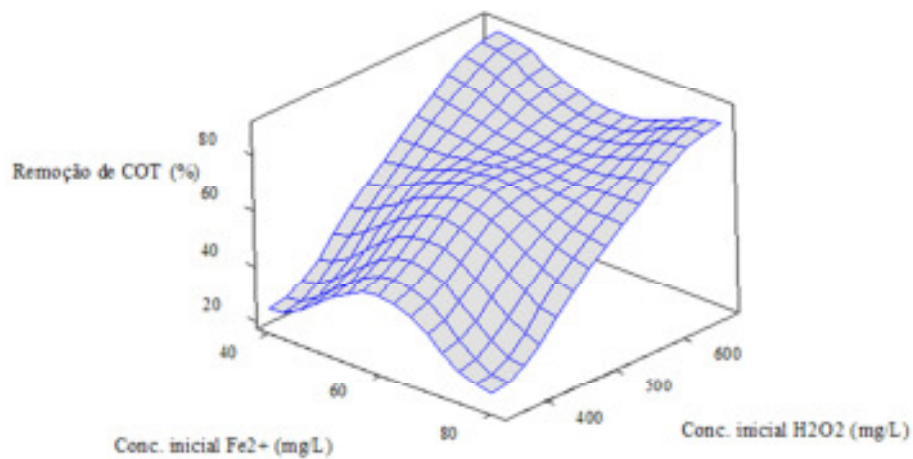
O valor de  $P < 0,05$  representa que somente a concentração de peróxido de hidrogênio influenciou na % remoção do COT. Logo foi possível estabelecer a equação (21) para estimar esse percentual de remoção quando se deseja alterar a concentração de peróxido de hidrogênio entre 340 e 680 mg/L, no reator contínuo. Ao aplicar o valor da concentração de  $H_2O_2$ , na equação (21) considerar que o valor +1 representa o valor de 680 mg/L e o valor -1 representa o valor de 340 mg/L, já que a equação (21) esta codificada.

$$\text{Remoção de COT (\%)} = 55,688 + 29,737 \times \text{Concentração } H_2O_2 \quad (21)$$

Os coeficientes encontrados na tabela 18 para os fatores: concentração de íons  $Fe^{2+}$  e a interação dos fatores  $H_2O_2 \times Fe^{2+}$  não foram significativos (por apresentarem valor de  $P > 0,05$ ) e por isso os coeficientes destes fatores foram excluídos da equação (21).

Na figura 25 é possível observar a distribuição dos resultados encontrados no DOE do reator contínuo.

**Figura 25:** Superfície de resposta no reator contínuo



**Fonte:** próprio autor

Observa-se, na figura 25 uma maior remoção da carga orgânica nas condições em que se empregou o peróxido de hidrogênio em maior concentração; a concentração dos íons ferrosos não apresentou grande influência nesse caso. Neste reator a variação da quantidade do reagente de Fenton provoca mudanças na % de remoção de COT mais acentuadas, em relação ao reator batelada.



### 4.3 ANÁLISE POR CG/MS

A análise de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas foi usada nas concentrações iniciais de:  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  80 mg/L, em reator batelada com recirculação.

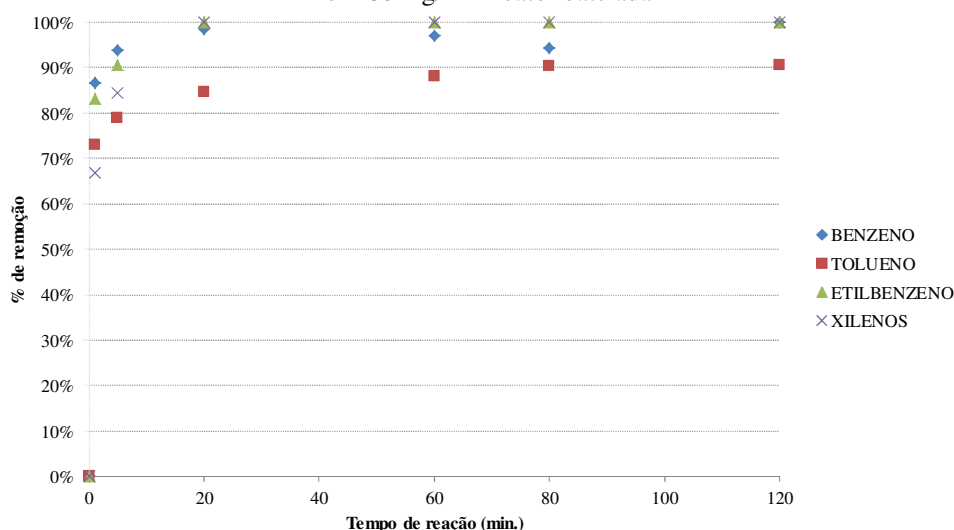
Os resultados obtidos no acompanhamento da degradação do BTEX por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas são mostrados na tabela 19 e ilustrados no gráfico 11.

**Tabela 19:** Conversão dos BTEX no reator batelada. Concentrações iniciais:  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  80 mg/L

Tempo	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
0	0%	0%	0%	0%
1	87%	73%	83%	67%
5	94%	79%	91%	84%
20	98%	85%	100%	100%
60	97%	88%	100%	100%
80	94%	90%	100%	100%
120	100%	91%	100%	100%

Fonte: Próprio autor.

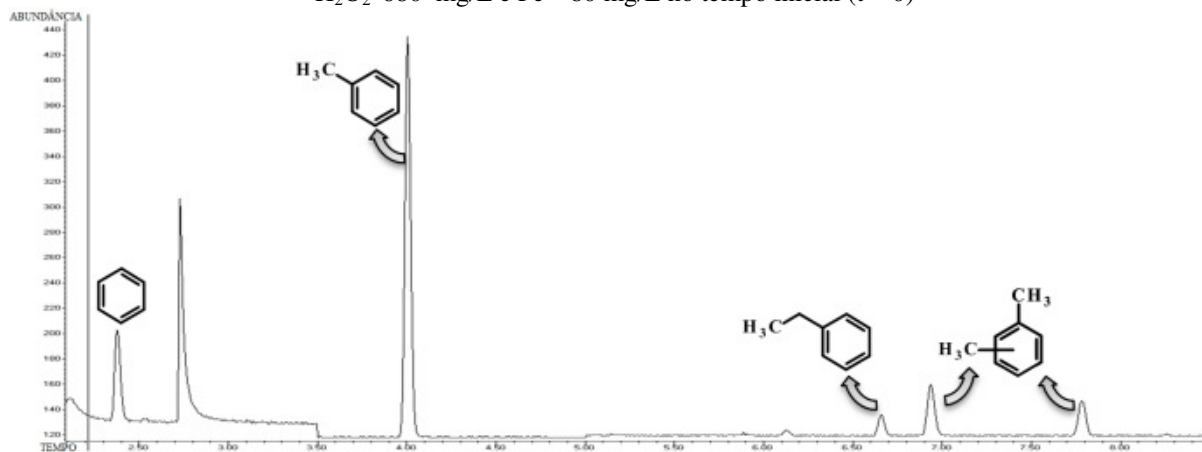
**Gráfico 11:** Resultados de remoção dos BTEX com concentrações iniciais:  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  80 mg/L – Reator batelada



Fonte: próprio autor. As concentrações iniciais dos BTEX, na água contaminada como preparada no item 3.2, foram determinadas empregando-se calibração externa por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e resultaram em: benzeno  $1,2 \pm 0,1$  mg/L, tolueno  $10,2 \pm 0,9$  mg/L, etilbenzeno  $3,4 \pm 0,3$  mg/L e xilenos totais  $14,1 \pm 1,2$  mg/L. O afluente carregado no reator batelada foi diluído conforme descrito no item 3.5.1.

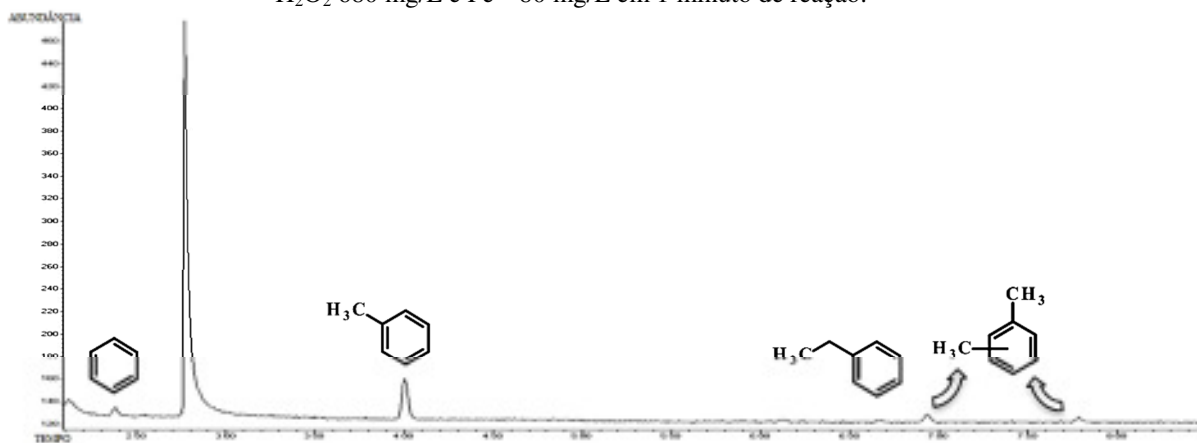
As figuras 26, 27, 28 e 29, representam os cromatogramas obtidos no CG/MS após os tempos de reação: 0, 1, 60 e 120 minutos, respectivamente, em reator batelada.

**Figura 26:** Cromatograma obtido no ensaio em reator batelada empregando-se concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  80 mg/L no tempo inicial ( $t = 0$ )



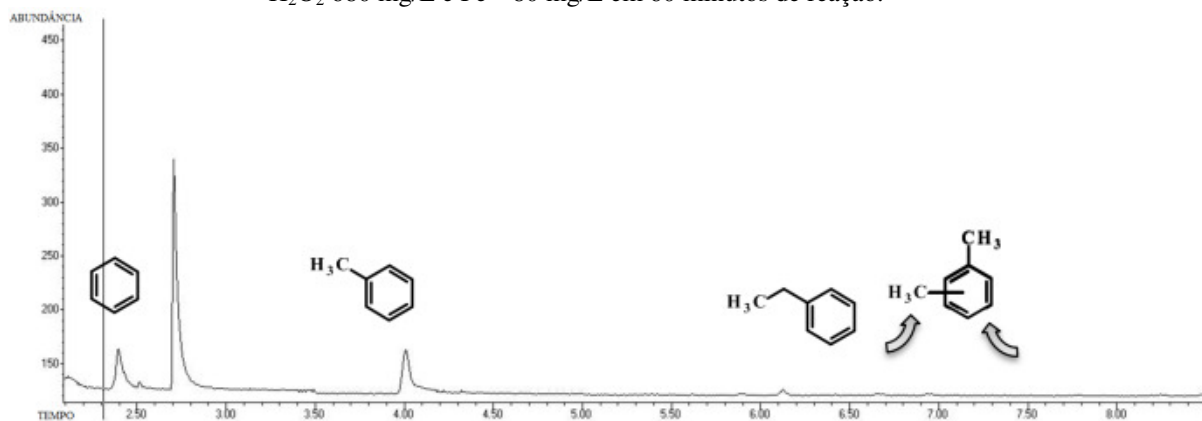
Fonte: próprio autor

**Figura 27:** Cromatograma obtido no ensaio em reator batelada empregando-se concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  80 mg/L em 1 minuto de reação.



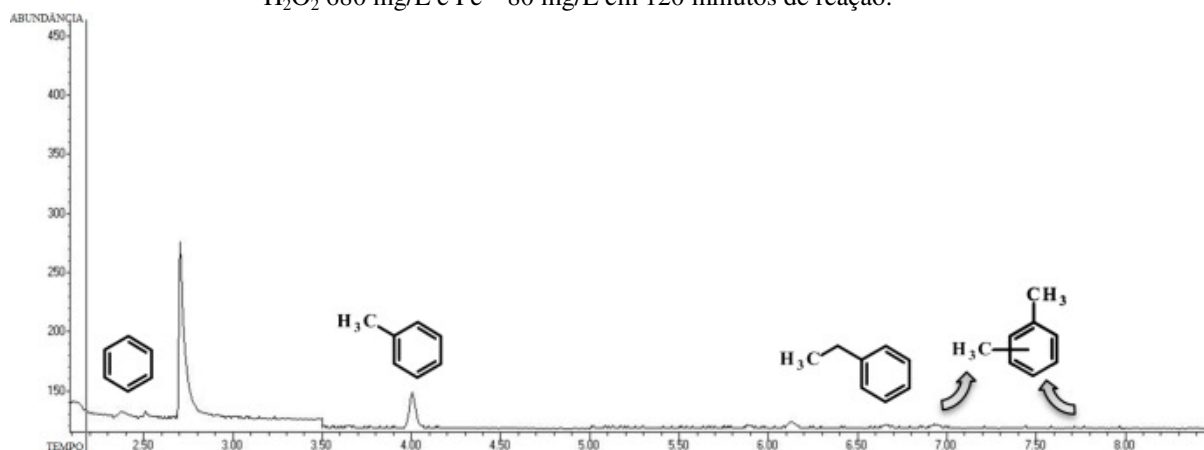
Fonte: próprio autor

**Figura 28:** Cromatograma obtido no ensaio em reator batelada empregando-se concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  80 mg/L em 60 minutos de reação.



Fonte: próprio autor

**Figura 29:** Cromatograma obtido no ensaio em reator batelada empregando-se concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  680 mg/L e  $\text{Fe}^{2+}$  80 mg/L em 120 minutos de reação.



Fonte: próprio autor

De todos os BTEX somente os xilenos estão com concentração abaixo do limite de detecção do método. Os radicais hidroxila apresentam caráter eletrofílico o que pode explicar a maior reatividade com os xilenos, mais ativados pela presença de dois grupos metila em relação aos demais arenos. O tolueno embora parcialmente ativado está inicialmente presente em maior quantidade o que pode explicar a dificuldade de sua remoção.

#### 4.4 TEMPO DE RESIDÊNCIA

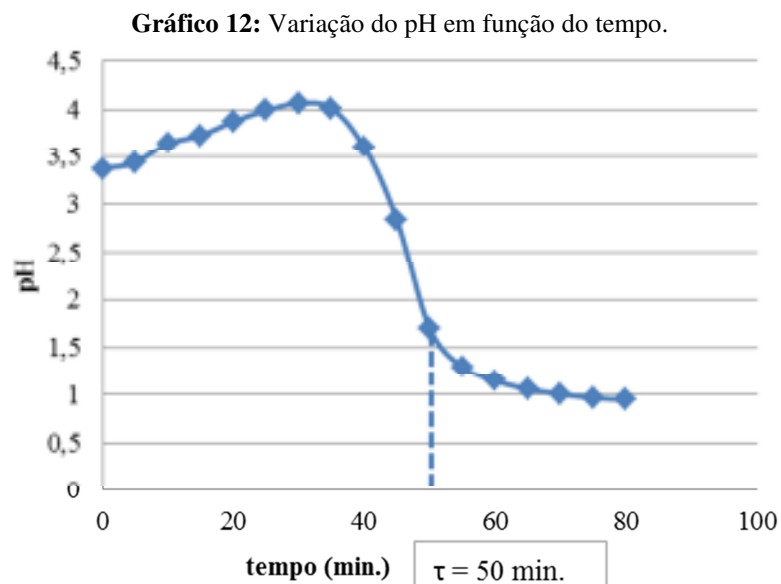
O tempo de residência representa o tempo necessário para processar um volume alimentado ao reator. Para determinação do tempo de residência no reator batelada com recirculação, segundo Levenspiel (2000), o valor do volume deve ser considerado como o volume inicial alimentado ao reator. Em todos os experimentos realizados no reator batelada com recirculação, este volume inicial foi de 1,5 L. Como a vazão da bomba de recirculação foi fixada em 28,6 L/h para todos os experimentos, então foi possível determinar o tempo de residência no reator batelada com recirculação, conforme equação (17), igual a 0,05 horas ou 3,15 minutos.

Como o tempo de residência (teórico) do reator fotoquímico, no reator batelada com recirculação, foi de 3,15 minutos, isto quer dizer que a cada 3,15 minutos, um volume total do reator batelada (1,5 litros) é processado no fotoreator. Desse modo podemos garantir que o volume reacional foi prontamente irradiado nos 120 minutos de reação.

Para determinação do tempo de residência do reator contínuo também foi usada a equação (17), porém como os fotoreatores encontram-se em série, deve-se considerar que o sistema inteiro, ou seja, os 8 fotoreatores em série, sejam tratados como um único reator e também deve-se considerar o volume do tanque de mistura. Desta forma, o volume do reator contínuo foi calculado a partir da soma do volume de cada um dos 8 fotoreatores ( $8 \times 250 \text{ mL}$ ) e do volume do tanque de mistura ( $450 \text{ mL}$ ) (LEVENSPIEL, 2000).

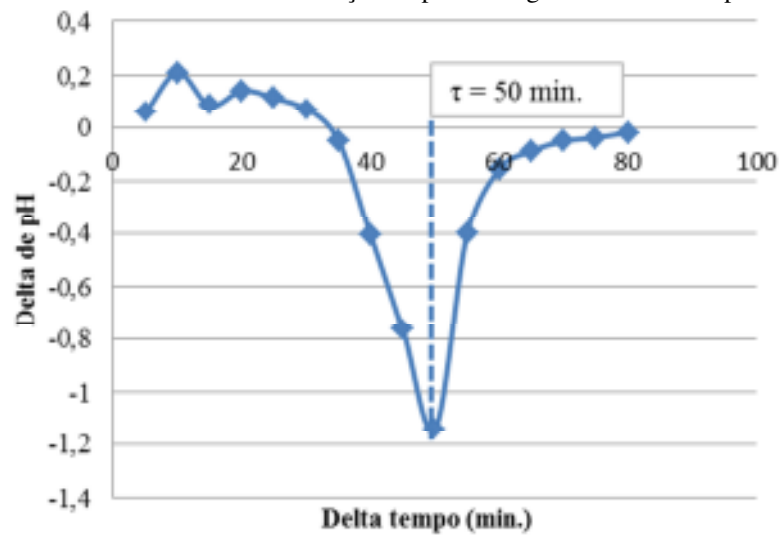
O volume total do reator contínuo foi de  $2450 \text{ mL}$ , e a vazão volumétrica que alimentou os fotoreatores foi considerada a soma de cada uma das 3 vazões que alimenta o tanque de mistura (figura 22, solução com íons  $\text{Fe}^{2+}$ , solução de peróxido de hidrogênio e frasco com contaminação simulada de água com gasolina). Assim a vazão volumétrica foi de  $0,75 \text{ mL/s}$  ou  $2,7 \text{ L/h}$ . Desta forma o valor teórico do tempo de residência no reator contínuo foi igual a  $0,94 \text{ horas}$  ou  $54,44 \text{ minutos}$ .

O tempo de residência do reator contínuo também foi medido experimentalmente através do método degrau, conforme descrito no item 3.4.5. Os resultados coletados de pH encontrados estão ilustrados nos gráficos 12.



Fonte: próprio autor

O gráfico 13, demonstra o delta da variação de pH em função do delta de tempo ( $\Delta = 5 \text{ minutos}$ ).

**Gráfico 13:** Delta da variação de pH ao longo do delta do tempo

Fonte: próprio autor

O valor teórico de tempo de residência determinado para o reator contínuo (8 fotoreatores) encontrado foi igual a 54,44 minutos e o resultado encontrado experimentalmente através do método degrau, conforme item 3.4.5, foi igual a 50 minutos (demonstrado no gráfico 13). Isto demonstra que o tempo fixado para o reator entrar em regime, para a coleta das amostras, de 120 minutos foi suficiente para garantir o regime permanente do processo.

## 5 CONCLUSÕES

O tratamento de água destilada contaminada artificialmente com gasolina foi estudado por meio do processo foto-Fenton em dois reatores: um reator em batelada com recirculação e um reator contínuo. Para garantir a qualidade dos resultados testes foram feitos, pelo menos, em duplicata e ferramentas estatísticas foram empregadas na análise dos resultados.

O emprego desses reatores, nas condições testadas, resultou na remoção de mais de 80% da carga orgânica inicialmente presente. Melhores resultados de remoção da carga orgânica foram obtidos quando se empregou o reator contínuo ( $C_{0H_2O_2}$  680 mg L<sup>-1</sup> e  $C_{0Fe^{2+}}$  40 mg L<sup>-1</sup>) em que foi possível remover 88% da carga orgânica inicialmente presente. As condições iniciais afetaram em maior grau a remoção dos compostos orgânicos derivados da gasolina, no reator contínuo, nas condições estudadas, comparado com o reator batelada com recirculação.

A remoção do BTEX analisada por CG/MS foi testada somente em uma condição, no reator batelada. O resultado da remoção dos compostos aromáticos foi elevado o que condiz com o caráter eletrofílico dos radicais hidroxila, resultando em maior remoção dos xilenos.

O reator contínuo pode ser empregado no tratamento de grandes volumes de água contaminada e apresenta vantagens frente ao reator batelada, como por exemplo, o fato de ser facilmente operado e de não requerer paradas para seu descarregamento e carregamento.

A análise estatística permite afirmar que em ambos os reatores a quantidade de íons ferrosos, no intervalo estudado, não influenciou significativamente no processo oxidativo podendo ser empregado nas concentrações mais baixas, neste caso  $C_{0Fe^{2+}}$  40 mg L<sup>-1</sup>, o que pode representar uma vantagem financeira para uso deste reagente, em maiores escalas.

## REFERÊNCIAS

ABDANUR, A., **Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: Estudo de caso na Refinaria Duque de Caxias/RJ**. 156 p. Dissertação (Mestrado em ciências do solo) – Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

AMBROZIN, A. R.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. *Quim. Nova*, v. 32, n. 7, p.1910-1916, 2009.

ANP. Dados Estatísticos. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – índice. **Anuário Estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2013**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 26 de janeiro de 2014.

ANP. Legislação. Acesso ao sistema de legislação da ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2013.

BARCELÓ, D; Fuel Oxygenates. In: Moran, M. **Occurrence of Methyl tert-Butyl Ether and Other Fuel Oxygenates in Source Water and Drinking Water of the United states**. Berlin: Springer, 2007. p. 58-59.

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na indústria**. 2 Ed. Campinas, São Paulo: Editora da Unicamp, 2002. p. 9 - 82.

BRASIL. Presidência. Leis Ordinárias. 1993. 8.723, de 28.10.93. Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.planalto.gov.br>>. Acesso em julho de 2013.

BRUNETTI, F.; **Motores de Combustão Interna**. V.1, São Paulo: Blucher. 2012. p. 328 - 343.

CARVALHO, F. I. M.; DANTAS FILHO, H. A.; Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais. *Quim. Nova*, V. 37, n. 1, p. 33-38, 2014.

CDC. Centers for Disease Control and Prevention. Specific Hazards. Chemical. Benzene. Disponível em: <<http://www.bt.cdc.gov/hazards-specific.asp>>. Acesso em 13 de dezembro de 2013.

CETESB. Água. Águas Subterrâneas. Legislação. **Resolução CONAMA Nº 396, de 03 de abril de 2008**. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 17 de junho de 2012.

CETESB. Serviços. Publicações e Relatórios. **Emergências Químicas**. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 17 de junho de 2012.

CETESB. Serviços. Publicações e Relatórios. **Emergências Químicas**. Relatório de atendimento a acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 14 de junho de 2013.

CETESB. Tecnologia Ambiental. Laboratórios. Serviços. **Informações toxicológicas**. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 06 de janeiro de 2013.

CHEREMISINOFF, NICHOLAS P. **Biotechnology for waste and wastewater treatment**. United States, New Jersey: Noyes, 1996.

CHEREMISINOFF, N. P.; **Handbook of water and wastewater treatment technologies**. Estados Unidos: Butterworth-Heinemann, 2002.

COELHO, A., CASTRO, A. V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G. L.; Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, B137, p.178-184, 2006.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M.; Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

EPA. MTBE. Overview. Disponível em: <<http://www.epa.gov/mtbe/faq.htm>>. Acesso em: 01 de Maio de 2013.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD C.; LARROCHE C.; Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors – A review. **Water research**, v. 42, p. 1325 - 1341, 2008.

FENABRAVE. Dados do mercado. **Anuário 2011**. Disponível em: <[www.fenabreve.org.br](http://www.fenabreve.org.br)>. Acesso em: 07 de junho de 2012.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das reações químicas**. Tradução de F. F. Moraes E L. M. Porto: Prentice Hall, p. 752-759, 2002.



FORTE, E. J.; AZEVEDO, M. S.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: Estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1539-1544, 2007.

FUNDACENTRO. Publicações. Publicações. Benzeno. Acordo e Legislação sobre Benzeno – 10 anos. Disponível em: <[www.fundacentro.gov.br](http://www.fundacentro.gov.br)>. Acesso em: 10 de janeiro de 2013.

GAROMA, T.; GUROL, M. D.; OSIBODU, O.; THOTAKURA, L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by ozone/UV process. **Chemosphere**, San Diego, v. 73, n. 5, p. 825 - 831, 2008.

GLEIK, P.H. Water Resources. Encyclopedia of Climate and Wheather. S. H. Schneider, Oxford University Press. New York, vol 2, p. 817-823, 1996.

HATHAWAY, G. J.; PROCTOR, N. H.; HUGHES, J. P. Chemical Hazards of the Workplace. **Chemical Hazards**. United States: Thomson, 1996. p. 3 - 4.

IBP. Comissões. Laboratório. Textos Técnicos e Publicações. **Texto técnico sobre gasolina automotiva**. Disponível em: <<http://www.ibp.org.br/>> Acesso em: 30/09/2012.

KURITA **Handbook of water treatment.**, Suzuki, Takashi (Chairman), Tóquio, Japão: Kurita Water Industries Ltd., 2 ed., p. 211-212, 1999.

LEE, K.; NEFF, J.; DE BLOIS, E.M.; **Produced water: overview of composition, fate, and effects.** em: Produced Water. Environmental risks and advances in mitigation technologies. Springer, London, UK., 2011, p. 3 – 54.

LEVENSPIEL, O.; **Engenharia das reações químicas.** em: Reatores ideais para reações simples. 3 Ed. São Paulo: Editora Blucher, 2000, p. 74-103.

LEWINSKY, Allison A.; Hazardous Materials and Wastewater. em: **AOP as an Effective Tool for the Minimization of Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewater; Chemical and Photochemical Processes.** New York: Ed Nova Science Publishers Inc., 2007. p. 149-163.

LOURENÇO, E. S. O; CARDOSO, D. L.; MATEUS, F. H. Ação dos meios reativos peróxido de hidrogênio e carvão ativado na remediação de solos contaminados com BTEX. **Eng. Agrícola Jaboticabal**, v. 30, n. 1, p. 130-137, 2010.

MITRA, S.; ROY, P. BTEX: A Serious Ground-water Contaminant. **Research Journal of Environmental Sciences**, v. 5, n. 5, p. 394-398, 2011.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. Tradução de M. Alves da Silva. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 701-759, 1983.

NOGUEIRA, R. F. P., OLIVEIRA, M. C., PATERLINI, W. C. Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate. **Talanta**, n. 66, p. 86 – 91, 2004.

PANTAROTO, H. L. **A Eliminação do Chumbo da Gasolina**. 5º Congresso de pós-graduação. Anais do 5º Congresso de Pós-Graduação e 5ª Mostra Acadêmica da UNIMEP. Piracicaba : UNIMEP, v. 1, p. 1, 2007

PAZOS, M.; ROSALES, E.; ALCÁNTARA, T.; GÓMEZ, J.; SANROMÁN, Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 1-11, 2009.

PENSALAB. Dresser Waukesha. Produtos para laboratório. Disponível em: <<http://www.pensalab.com.br>>. Acesso em: 26 de novembro de 2013.

PETROBRÁS. Produtos. Automotivos. Gasolina Comum. **Ficha de segurança**. Disponível em: < <http://www.br.com.br>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2014.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil**. Em: Águas Subterrâneas., 4. Ed. São Paulo: Editora escrituras, p.123-142, 1999.

REPÓRTER DIÁRIO. Disponível em: <<http://www.reporterdiario.com.br/Noticia/355157/abc-tem-317-areas-com-solo-contaminado/>>. Acesso em: 13/03/2013.

ROCHA, E. L. **Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais**. Dissertação (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro). Rio de Janeiro: Maxwell, p. 19-29, 2003.

SAKATA S. K., TANIGUCHI S., RODRIGUES D. F., URANO M. E., WANDERMÜREN M. N., PELLIZARI V. H., COMASSETO J. V. **Development of a static headspace gas chromatographic/mass spectrometric method to analyze the level of volatile contaminants biodegradation**. J. Chromatography A, V. 1048, n. 1-3, p. 67-71, 2004.

SCHNEIDER, M. R.; AMORIM, A. P. O.; CORSEUIL, H. X. **Avaliação do métodos para determinação dos coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX e etanol em águas subterrâneas contaminadas por gasolina**. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2002

SILVA, R.; CATALUÑA, R.; MENEZES, E. W.; SAMIOS, D.; PIATNICKI, C. M. S.. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. **Fuel**, v. 84, p.951 – 959, 2005.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N. E BRILHANTE, O. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 18, n. 6, 1599 – 1607, 2002.

TANG, W. Z. **Physicochemical treatment of hazardous wastes**. Florida: Lewis Publishers, p. 29-34, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2058 – 2063, 2009.

TUNDISI, J. G. O Ciclo Hidrológico e a Distribuição de Águas Doces no Planeta. **Água no século XXI – Enfrentando a Escassez**. 3 ed. São Carlos: RiMa, 2009. 5-6 p.

ULLMANN'S. Benzene. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. Germany: VCH, Volume A3, 1985, p 475.

ULLMANN'S. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. Germany: VCH, 1987. Volume A10, em: Ethylbenzene, p 35.

ULLMANN'S. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. Germany: VCH, 1990. Volume A16, em: Ethylbenzene, p. 728-729.

ULLMANN'S.. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. Germany: VCH, 1996. Volume A27, em: Toluene, p. 147-148.

ULLMANN'S.. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. Germany: VCH, 1996. Volume A28, em: Xylenes, p. 434.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Organic Chemistry: Structure and Function**. em: Unusual Stability of the Cyclic Electron Sextet., 3.ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1999, p. 637-670.

## APÊNDICE A – RESULTADOS REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO

A seguir são tabelados os valores experimentais obtidos e mostrados graficamente em seções anteriores.

Os valores de pH se mantiveram constantes (aproximadamente 2,4) em todas as leituras.

Gráfico 1:

$C_{O_2H_2O_2}$ 680 mg/L		T = 25°C	
$C_{OFe^{2+}}$ 80 mg/L		Exp 1	
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO COT	% REMOÇÃO $H_2O_2$
0	64 ± 10	0,0 ± 0,0	0,0
5	60 ± 5	5,5 ± 1,9	17,6
20	56 ± 2	12,6 ± 0,7	38,2
60	27 ± 2	57,0 ± 0,1	91,5
80	19 ± 2	70,7 ± 0,0	100,0
120	14 ± 1	78,5 ± 0,0	100,0

$C_{O_2H_2O_2}$ 680 mg/L		T = 25°C	
$C_{OFe^{2+}}$ 80 mg/L		Exp 2	
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO COT	% REMOÇÃO $H_2O_2$
0	57 ± 2	0,0 ± 0,0	0,0
5	53 ± 3	7,4 ± 0,4	21,5
20	51 ± 3	9,8 ± 0,4	34,6
60	28 ± 1	50,0 ± 0,0	86,6
80	21 ± 2	62,6 ± 0,0	97,2
120	15 ± 2	74,0 ± 0,0	99,6

Gráfico 2:

$C_{O_2H_2O_2}$ 680 mg/L		T = 25°C	
$C_{OFe^{2+}}$ 40 mg/L		Exp 1	
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO COT	% REMOÇÃO $H_2O_2$
0	60 ± 3	0,0 ± 0,0	0,0
5	59 ± 6	1,7 ± 3,6	16,3
20	53 ± 3	10,7 ± 0,3	29,0
60	33 ± 3	44,6 ± 0,0	74,4
80	25 ± 1	57,9 ± 0,0	90,1
120	13 ± 1	78,7 ± 0,0	99,7

$C_{O_2H_2O_2}$ 680 mg/L		T = 25°C	
$C_{OFe^{2+}}$ 40 mg/L		Exp 2	
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO COT	% REMOÇÃO $H_2O_2$
0	60 ± 4	0,0 ± 0,0	0,0
5	59 ± 0	1,1 ± 3,6	14,6
20	53 ± 3	11,2 ± 0,4	27,1
60	32 ± 1	47,4 ± 0,1	77,8
80	24 ± 1	60,2 ± 0,0	92,2
120	12 ± 1	80,1 ± 0,0	99,6

Gráfico 3:

$C_{O_2H_2O_2}$ 340 mg/L		T = 25°C	
$C_{OFe^{2+}}$ 80 mg/L		Exp 1	
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO COT	% REMOÇÃO $H_2O_2$
0	54 ± 4	0,0 ± 0,0	0,0
5	51 ± 6	5,4 ± 1,3	37,9
20	46 ± 5	13,5 ± 0,4	54,4
60	24 ± 1	55,5 ± 0,0	95,3
80	21 ± 1	61,2 ± 0,0	100,0
120	18 ± 2	66,7 ± 0,0	100,0

$C_{O_2H_2O_2}$ 340 mg/L		T = 25°C	
$C_{OFe^{2+}}$ 80 mg/L		Exp 2	
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO COT	% REMOÇÃO $H_2O_2$
0	61 ± 3	0,0 ± 0,0	0,0
5	59 ± 6	2,6 ± 2,6	36,2
20	54 ± 3	11,0 ± 0,3	58,2
60	30 ± 1	50,7 ± 0,0	98,9
80	27 ± 2	56,0 ± 0,0	100,0
120	23 ± 1	61,9 ± 0,0	100,0

Gráfico 4:

$C_{O_2H_2O_2}$ 340 mg/L		T = 25°C	
$C_{OFe^{2+}}$ 40 mg/L		Exp 1	
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO COT	% REMOÇÃO $H_2O_2$
0	62 ± 8	0,0 ± 0,0	0,0
5	62 ± 3	1,4 ± 6,2	21,3
20	60 ± 7	3,2 ± 3,3	43,4
60	34 ± 4	44,0 ± 0,1	91,9
80	28 ± 1	55,1 ± 0,1	100,0
120	19 ± 2	69,2 ± 0,0	100,0

$C_{O_2H_2O_2}$ 340 mg/L		T = 25°C	
$C_{OFe^{2+}}$ 40 mg/L		Exp 2	
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO COT	% REMOÇÃO $H_2O_2$
0	63 ± 1	0,0 ± 0,0	0,0
5	61 ± 3	2,3 ± 1,4	24,1
20	56 ± 2	10,5 ± 0,2	44,1
60	31 ± 2	50,6 ± 0,0	91,2
80	22 ± 2	65,0 ± 0,0	100,0
120	16 ± 1	73,7 ± 0,0	100,0

Gráfico 5:

C <sub>0</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		510	mg/L	T = 25°C		
C <sub>0</sub> Fe <sub>2</sub> +		60	mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)			% REMOÇÃO COT		% REMOÇÃO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	61	±	2	0,0	±	0,0
5	57	±	4	6,7	±	0,6
20	50	±	4	17,1	±	0,2
60	28	±	3	53,1	±	0,0
80	21	±	3	65,9	±	0,0
120	16	±	1	73,1	±	0,0

## APÊNDICE B – RESULTADOS REATOR CONTÍNUO

A seguir são tabelados os valores experimentais obtidos e mostrados graficamente em seções anteriores.

Os valores de pH se mantiveram constantes (aproximadamente 2,4) em todas as leituras.

O valor médio de COT inicial (coletado da solução de contaminação simulada de gasolina em água destilada) para todos os experimentos foi igual a  $92 \pm 1$ .

Gráfico 6:

$C_{O_2H_2O_2}$ 680 mg/L $C_{OFe^{2+}}$ 80 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	66 $\pm$ 4	10,3 $\pm$ 0,8	37,3
reator 2	48 $\pm$ 3	34,7 $\pm$ 0,2	70,5
reator 3	34 $\pm$ 5	53,6 $\pm$ 0,1	90,7
reator 4	23 $\pm$ 1	68,0 $\pm$ 0,0	98,5
reator 5	19 $\pm$ 2	73,6 $\pm$ 0,0	100,0
reator 6	17 $\pm$ 4	77,4 $\pm$ 0,0	100,0
reator 7	13 $\pm$ 1	81,8 $\pm$ 0,0	100,0
reator 8	11 $\pm$ 3	84,8 $\pm$ 0,0	100,0

$C_{O_2H_2O_2}$ 680 mg/L $C_{OFe^{2+}}$ 80 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	59 $\pm$ 2	22,7 $\pm$ 0,1	30,5
reator 2	53 $\pm$ 3	30,2 $\pm$ 0,1	56,6
reator 3	38 $\pm$ 4	50,0 $\pm$ 0,0	77,9
reator 4	28 $\pm$ 0	63,4 $\pm$ 0,0	86,5
reator 5	21 $\pm$ 1	72,4 $\pm$ 0,0	93,2
reator 6	18 $\pm$ 2	76,4 $\pm$ 0,0	95,3
reator 7	17 $\pm$ 3	78,1 $\pm$ 0,0	100,0
reator 8	14 $\pm$ 2	82,3 $\pm$ 0,0	100,0

Gráfico 7:

$C_{O_2H_2O_2}$ 680 mg/L $C_{OFe^{2+}}$ 40 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	55 $\pm$ 7	11,1 $\pm$ 0,7	42,3
reator 2	40 $\pm$ 2	35,0 $\pm$ 0,1	73,6
reator 3	31 $\pm$ 2	49,7 $\pm$ 0,1	84,3
reator 4	19 $\pm$ 1	68,6 $\pm$ 0,0	94,6
reator 5	11 $\pm$ 2	83,0 $\pm$ 0,0	99,5
reator 6	7 $\pm$ 7	88,8 $\pm$ 0,0	100,0
reator 7	4 $\pm$ 1	94,3 $\pm$ 0,0	100,0
reator 8	8 $\pm$ 1	86,7 $\pm$ 0,0	100,0

$C_{O_2H_2O_2}$ 680 mg/L $C_{OFe^{2+}}$ 40 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	63 $\pm$ 5	10,1 $\pm$ 0,8	30,7
reator 2	45 $\pm$ 3	35,9 $\pm$ 0,1	59,7
reator 3	29 $\pm$ 2	58,3 $\pm$ 0,1	82,2
reator 4	22 $\pm$ 2	68,5 $\pm$ 0,0	91,6
reator 5	16 $\pm$ 1	77,1 $\pm$ 0,0	94,7
reator 6	13 $\pm$ 1	81,5 $\pm$ 0,0	100,0
reator 7	12 $\pm$ 2	82,1 $\pm$ 0,0	100,0
reator 8	8 $\pm$ 1	87,9 $\pm$ 0,0	100,0

Gráfico 8:

$C_{O_2H_2O_2}$ 340 mg/L $C_{OFe^{2+}}$ 80 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	67 $\pm$ 3	9,3 $\pm$ 0,5	97,4
reator 2	66 $\pm$ 4	11,2 $\pm$ 0,4	100,0
reator 3	60 $\pm$ 11	18,5 $\pm$ 0,5	100,0
reator 4	60 $\pm$ 1	19,5 $\pm$ 0,1	100,0
reator 5	61 $\pm$ 5	17,7 $\pm$ 0,3	100,0
reator 6	61 $\pm$ 9	17,6 $\pm$ 0,4	100,0
reator 7	58 $\pm$ 5	21,1 $\pm$ 0,2	100,0
reator 8	58 $\pm$ 2	21,6 $\pm$ 0,1	100,0

$C_{O_2H_2O_2}$ 340 mg/L $C_{OFe^{2+}}$ 80 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	64 $\pm$ 2	3,5 $\pm$ 1,2	57,2
reator 2	57 $\pm$ 1	14,2 $\pm$ 0,2	89,3
reator 3	50 $\pm$ 3	23,5 $\pm$ 0,2	100,0
reator 4	49 $\pm$ 2	25,9 $\pm$ 0,1	100,0
reator 5	48 $\pm$ 0	27,2 $\pm$ 0,1	100,0
reator 6	47 $\pm$ 2	28,7 $\pm$ 0,1	100,0
reator 7	49 $\pm$ 3	25,6 $\pm$ 0,1	100,0
reator 8	47 $\pm$ 2	29,4 $\pm$ 0,1	100,0

Gráfico 9:

$C_{O_2H_2O_2}$ 340 mg/L $C_{O_2Fe^{2+}}$ 40 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	69 ± 3	2,3 ± 2,9	70,7
reator 2	60 ± 1	15,4 ± 0,3	98,7
reator 3	58 ± 5	19,0 ± 0,3	100,0
reator 4	56 ± 3	21,4 ± 0,2	100,0
reator 5	54 ± 4	24,4 ± 0,2	100,0
reator 6	55 ± 5	23,3 ± 0,2	100,0
reator 7	54 ± 3	23,8 ± 0,2	100,0
reator 8	53 ± 3	25,0 ± 0,2	100,0

$C_{O_2H_2O_2}$ 340 mg/L $C_{O_2Fe^{2+}}$ 40 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	58 ± 3	17,4 ± 0,4	65,1
reator 2	56 ± 4	20,5 ± 0,3	100,0
reator 3	52 ± 3	25,6 ± 0,2	100,0
reator 4	54 ± 4	23,0 ± 0,3	100,0
reator 5	52 ± 3	26,4 ± 0,2	100,0
reator 6	52 ± 4	26,4 ± 0,3	100,0
reator 7	49 ± 7	29,6 ± 0,2	100,0
reator 8	51 ± 8	27,8 ± 0,3	100,0

Gráfico 10:

$C_{O_2H_2O_2}$ 510 mg/L $C_{O_2Fe^{2+}}$ 60 mg/L			
t (min.)	COT (mg de C/L)	% REMOÇÃO TOC	% REMOÇÃO $H_2O_2$
reator 1	64 ± 3	12,6 ± 0,2	38,4
reator 2	54 ± 3	26,1 ± 0,1	67,9
reator 3	50 ± 3	31,1 ± 0,1	87,3
reator 4	37 ± 4	48,9 ± 0,1	97,4
reator 5	31 ± 1	58,3 ± 0,0	100,0
reator 6	26 ± 2	64,6 ± 0,0	100,0
reator 7	24 ± 4	66,7 ± 0,0	100,0
reator 8	22 ± 2	69,3 ± 0,0	100,0

## ANEXO 1 – TRECHO DA LEI Nº 8.723 DE OUTUBRO DE 1993



**Presidência da República**  
**Casa Civil**  
**Subchefia para Assuntos Jurídicos**

### LEI Nº 8.723, DE 28 DE OUTUBRO DE 1993.

Art. 9º É fixado em vinte e dois por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina em todo o território nacional. (Redação dada pela Lei nº 10.203, de 22.2.2001)

~~§ 1º O Poder Executivo poderá elevar o referido percentual até o limite de vinte e quatro por cento ou reduzi-lo a vinte por cento. (Parágrafo incluído pela Lei nº 10.203, de 22.2.2001)~~

~~§ 1º O Poder Executivo poderá elevar o referido percentual até o limite de vinte e cinco por cento ou reduzi-lo a vinte por cento. (Redação dada pela Lei nº 10.464, de 24.5.2002)~~

§ 1º O Poder Executivo poderá elevar o referido percentual até o limite de vinte e cinco por cento ou reduzi-lo a vinte por cento. (Redação dada pela Lei nº 10.696, de 2.7.2003)

§ 2º Será admitida a variação de um ponto por cento, para mais ou para menos, na aferição dos percentuais de que trata este artigo. (Parágrafo incluído pela Lei nº 10.203, de 22.2.2001)

Parágrafo único. Poderá haver uma variação de, no máximo, um por cento, para mais ou menos, no percentual estipulado no caput deste artigo.



## ANEXO 2 – PORTARIA MAPA Nº 678

---

PORTARIA MAPA Nº 678, DE 31.8.2011 - DOU 1.9.2011

---

**Nota:**

Revogada pela Portaria MAPA nº [105](#), de 28.2.2013 – DOU 1.3.2013 – Efeitos a partir de 1.5.2013.

*Fixa em vinte por cento o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina, a partir de zero hora do dia 1º de outubro de 2011.*

O Ministro de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, no uso das atribuições que lhe são conferidas pelo art. 87, parágrafo único, inciso II, da Constituição, pelo art. 1º do Decreto nº 3.966, de 10 de outubro de 2001, conforme a Resolução nº 1, de 31 de agosto de 2011, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool-CIMA, e o que consta do Processo nº 70820.001152/2011-12,

Resolve

**Art. 1º** Fixar em vinte por cento o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina, a partir de zero hora do dia 1º de outubro de 2011.

**Art. 2º** Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

**Art. 3º** Fica revogada, a partir de 1º de outubro de 2011, a Portaria MAPA nº [Z](#), de 11 de janeiro de 2010.

MENDES RIBEIRO FILHO

## ANEXO 3 – PUBLICAÇÃO DO DOU DE 01/03/2013

### PORTARIA Nº 105, DE 28 DE FEVEREIRO DE 2013

O MINISTRO DE ESTADO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, no uso das atribuições que lhe confere o art. 87, parágrafo único, inciso II, da Constituição, tendo em vista o disposto no art. 1º do Decreto nº 3.966, de 10 de outubro de 2001, na Resolução nº 01, de 28 de fevereiro de 2013, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool - CIMA, e o que consta do Processo nº 21000.006907/2012-02, resolve:

Art. 1º Fixar em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina, a partir da zero hora do dia 1º de maio de 2013.

Art. 2º Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 3º Fica revogada, a partir de 1º de maio de 2013, a Portaria nº 678, de 31 de agosto de 2011.

MENDES RIBEIRO FILHO

## ANEXO 4 – PORTARIA MAPA Nº 143

---

PORTARIA MAPA Nº 143, DE 27.6.2007 - DOU 29.6.2007

---

**Nota:**

Revogada pela Portaria MAPA nº 7, de 11.1.2010 – DOU 12.1.2010 – Efeitos a partir de 12.1.2010.  
Ver Resolução CIMA nº 37, de 27.6.2007, DOU 28.6.2007, que dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina.

O MINISTRO DE ESTADO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, no uso das atribuições que lhe são conferidas pelo art. 87, parágrafo único, inciso II, da Constituição, pelo art. 1º do Decreto nº 3.966, de 10 de outubro de 2001, conforme a Resolução CIMA nº 37, de 27 de junho de 2007, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool – CIMA, e o que consta do Processo nº 21000.004237/2007-14, resolve:

**Art. 1º** Fixar em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina.

**Art. 2º** Esta Portaria entra em vigor a zero hora do dia primeiro de julho de 2007.

**Art. 3º** Fica revogada a Portaria MAPA nº 278, de 10 de novembro de 2006.

## ANEXO 5 – TABELA F DE SNEDECOR

Tabela com valores de F tabelado para cálculos de 95% de significância.

Grau de liberdade numerador: quantidade de fatores - 1

Grau de liberdade denominador: quantidade de experimentos - 1

Grau de liberdade denominador	Grau de liberdade no numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08
45	4,06	3,20	2,81	2,58	2,42	2,31	2,22	2,15	2,10	2,05
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93