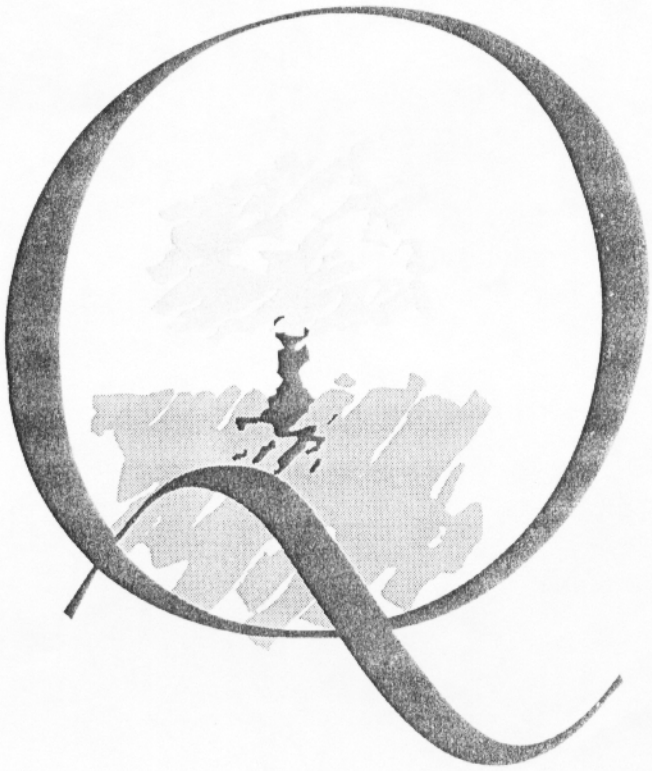

SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL

PROJETO DE ATERRO DE RESÍDUOS,
E SANEAMENTO DE ÁREAS DEGRADADAS

ARTIGOS TÉCNICOS

16 a 18 de Setembro de 1996

CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFEROS POR DERRAMENTOS DE GASOLINA E ÁLCOOL

Dr. Henry Xavier Corseuil
Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Florianópolis, SC 88010-9070
tel. 048-2319717 fax: 048-2319770
E-mail: corseuil@ens.ufsc.br

Rui Ferreira dos Santos

Marilda Fernandes
Alunos de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFSC

Resumo

A contaminação de águas subterrâneas por hidrocarbonetos de petróleo ocorre em todas as partes do mundo. Uma das principais preocupações com vazamentos de tanques de gasolina é a contaminação da água subterrânea pelos compostos tóxicos e solúveis em água benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). Os países em desenvolvimento geralmente baseiam as suas tecnologias de remediação ambiental na extensa experiência acumulada nos EUA e Europa. No entando, a extrapolação desta experiência para o Brasil deverá levar em consideração diferenças na formulação da gasolina brasileira que contém 22% de etanol. Este estudo mostra experimentos de laboratório sobre o efeito cossolvência do etanol, que pode aumentar a solubilização dos compostos BTX, e sobre a preferêncial utilização do etanol em relação os BTX, que pode inibir a degradação dos compostos mais tóxicos presentes no aquífero. Os resultados destes experimentos mostraram que em caso de um derramento de gasolina, o etanol irá aumentar a solubilização dos hidrocarbonetos na água subterrânea, e os compostos BTX somente serão degradados após o completo desaparecimento do etanol.

Abstract

Groundwater contamination by petroleum hydrocarbons is a widespread occurrence worldwide. A major concern with leaking gasoline tanks is groundwater contamination by the toxic and water soluble components such as benzene, toluene, and xylenes (BTX). Developing countries usually base their selection of environmental restoration technologies on the extensive experience accumulated in North America and Europe. The extrapolation of this experience to Brazil, however, will need to consider differences in the formulation of Brazilian gasoline, which contains 22% of ethanol. This study shows laboratory data on the cosolvent effect of ethanol, which may increase the solubility of the hydrocarbons, and the preferential ethanol utilization over the BTX, which may cause additional oxygen demand and hinder the degradation of the more toxic chemicals in the aquifer. Results have shown that in case of a gasoline spill, ethanol will enhance the hydrocarbons solubilization and, the BTX will only be biodegraded after complete ethanol disappearance.

1. Introdução

Nos últimos anos tem ocorrido um grande número de incidentes que contaminam o meio ambiente tendo como causa a exploração do petróleo, o seu refinamento, transporte, e operações de armazenamento de seus derivados. Para se ter uma idéia da magnitude do problema, a Agência de Proteção Ambiental norte-americana (EPA) estima que existem aproximadamente 2 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos, destes, 600.000 ou 30%, vazaram ou estão com vazamentos. Estima-se que somente dos tanques nos postos de gasolina são perdidos anualmente cerca de 40 milhões de litros por ano. Este repentino e frequente aumento de vazamentos nos tanques de gasolina está relacionado com o final da esperada vida média dos tanques que é de aproximadamente 25 anos.

No Brasil exitem 27.000 postos de gasolina. As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de águas subterrâneas por derramentos de gasolina vem crescendo principalmente em São Paulo, mas também em cidades como Curitiba, que já possui legislação sobre o tema, e Joinville. Em Joinville, a Prefeitura local realizou estudos com os 65 postos da cidade e constatou que somente 1 não continha nenhum problema de contaminação do lençol freático. Como na década de 70 houve um grande aumento do número de postos de gasolina no país, é de se supor que a vida útil dos tanques de armazenamento esteja próxima do final, o que consequentemente pode aumentar a ocorrência de vazamentos nos postos.

Em um derramento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos orto, meta e para, chamados compostos BTEX, por estarem presentes em significativas concentrações na gasolina, e possuirem uma razoável solubilidade em água, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático. Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por serem depressantes do sistema nervoso central, e por causarem leucemia em exposições crônicas. Dentre os BTEX, o benzeno é considerado o mais tóxico e o composto com o mais baixo padrão de qualidade de água, 10 µg/l, segundo as normas apresentadas na Portaria nº 36 (19/1/90) do Ministério da Saúde.

Vários processos físico-químicos e biológicos como a adsorção em carvão ativado, torres de aeração (air stripping), oxidação química, e degradação biológica tem sido usados para remover contaminantes orgânicos de águas subterrâneas e sistemas de solo subsuperficial . Estes processos podem ser implementados para controlar o movimento de plumas (contaminantes), tratar águas subterrâneas, e/ou descontaminar solos (Corseuil e Weber, 1994).

A forma usada para a descontaminação de aquíferos envolve métodos que recalcam a água subterrânea para a superfície ou tratam a contaminação no local. Longos períodos de tempo e altos custos estão normalmente associados com esquemas de bombear e tratar que são usados em remediação de áreas contaminadas. As desvantagens destas técnicas estão ligadas `a grande quantidade de água subterrânea que deve ser removida e processada. Por outro lado a bioremediação no local, processo economicamente mais viável, é muitas vezes limitada por dificuldades no transporte de nutrientes ou receptores de elétrons e no controle das condições para aclimatação e degradação dos contaminantes nos sistemas subsuperficiais (Weber e Corseuil, 1994).

2. Efeitos da presença de etanol na gasolina brasileira

Como a gasolina produzida no país contém 22% de álcool, as interações entre o etanol e os compostos BTEX podem causam um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma do que aquele observado em outros países onde a gasolina não contém etanol. Os três aspectos principais que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em sistemas subsuperficiais em presença de etanol são (Corseuil et al., 1996):

- a possibilidade do aumento da solubilidade dos BTEX em água;
- a possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea;
- a possibilidade de que a presença do etanol possa decrescer a biodegradação natural dos BTEX aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea.

Uma vez que o etanol é completamente solúvel em água, a sua concentração deverá ser maior que a dos compostos BTX em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e gasolina. Compostos altamente solúveis tem um menor potencial de adsorção, neste caso, o etanol terá uma mobilidade maior que a dos compostos BTX na água subterrânea. O etanol quando presente em altas concentrações poderia também diminuir o retardo, causado pela adsorção no solo, dos BTX na água subterrânea. O etanol pode também ser biodegradado em preferência aos BTX e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos. Além disso, o etanol pode ser tóxico ou inibitório para os microorganismos degradadores de BTX.

No caso da gasolina brasileira, em função da especificidade do problema, não existem estudos que relacionem o impacto da presença do etanol na biodegradação dos compostos BTX. Em um dos poucos trabalhos nesta área, Calabrese e Kostecki (1992), concluiram, em estudos com metanol e BTX, que a maior persitência dos BTX em presença do metanol era causada pela inibição da biodegradação pela alta concentração de metanol e também devido a remoção de oxigênio pela biodegradação do metanol. No experimento de campo realizado no aquífero experimental de Borden, após 476 dias do início dos testes, a pluma contendo BTX estava muito maior na área onde foi aplicado metanol do que na área sem a sua adição. Experimentos de laboratório indicaram que na presença de 7000 mg/l de metanol não houve degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos. A degradação destes compostos só ocorreu na presença de 1000 mg/l de metanol. Foi observado também que a contaminação de aquíferos por misturas de metanol e gasolina é mais séria e mais completa do que a produzida somente pela gasolina. Este estudo apresenta experimentos de laboratório sobre o efeito cossolvência do etanol, que pode aumentar a solubilização dos compostos BTX, e sobre a preferencial utilização do etanol em relação os BTX, que pode inibir a degradação dos compostos mais tóxicos presentes no aquífero. O objetivo principal destes experimentos é avaliar os efeitos que possam ocorrer da mistura do etanol na gasolina brasileira em casos de derramentos de tanques de combustíveis em postos de gasolina.

3. Materiais e Métodos

Os sistemas montados para análise da degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos presente na gasolina (BTX), compunham-se de frascos do tipo antibiótico lacrados com rolhas de borracha. Para a análise dos BTX os experimentos foram montados em triplicata, com 20 gramas de material do aqüífero de Jurerê, Florianópolis (solo não previamente contaminado) e 50 ml de solução nutriente (Corseuil e Weber, 1994) por frasco acrescido dos substratos BTX isolados ou associados entre eles em presença de concentrações variadas de etanol. Para cada série de três montou-se um controle onde substituiu-se a solução de nutriente pela de azida. A degradação dos BTX era analizada através de alíquotas gasosas de 100 µ, utilizando-se seringas Hamilton gas tight, injetadas em aparelho de cromatografia gasosa modelo Varian 2440 D com detector de ionização de chama.

Os experimentos para estudos de cosolvência foram realizados com os BTX puros. Benzeno, tolueno, *o*-xileno e o álcool etílico foram preparados em um sistema de bateladas na proporção de 10:1 de água e BTX (experimentos individuais) com 1,0; 2,2; 4,0; 10,0; 16,0 e 22,0% de etanol. Estes sistemas foram montados em frascos de vidro de 60 ml em duplicatas. Após o preparo, os frascos foram lacrados com tampas de teflon e agitados por 24 horas em um agitador elétrico, e depois guardados invertidos em estufa, a temperatura de 25°C, até o completo equilíbrio entre as duas fases (orgânica e aquosa). O equilíbrio foi atingido em 72, 48 e 120 horas, respectivamente, para o benzeno, tolueno e *o*-xileno. Após este período as amostras foram centrifugadas por 15 minutos e as fases separadas, somente a fase aquosa foi analizada. Dos frascos contendo a fase aquosa foram retirados 2µl com uma seringa Hamilton e injetados no cromatógrafo a gás.

4. Resultados e discussões

A Figura 1 apresenta os resultados da biodegradação de 20 mg/l de benzeno em presença de 0, 20, 100 e 300 mg/l de etanol. . Estes experimentos foram realizados em microcosmos onde o receptor de elétrons (oxigênio) só era fator limitante quando a concentração de etanol era de 300 mg/l. Nos experimentos na ausência ou na presença de 20 mg/l benzeno foi rapidamente metabolizados (menos de três dias) pela biomassa autóctone presente no material do aquífero. No entanto, nos microcosmos em que a concentração de etanol era de 100 mg/l benzeno só foi completamente degradado após 12 dias. Portanto, houve um retardamento significativo no tempo de degradação de benzeno, quase 10 dias, mesmo não havendo limitação de oxigênio para a degradação aeróbica dos dois substratos. Na presença de 300 mg/l de etanol, provavelmente devido a limitações de oxigênio, benzeno não foi degradado durante o período de incubação dos microcosmos (50 dias). Todos os experimentos de biodegradabilidade foram acompanhados por controles abióticos em que era adicionado azida de sódio para evitar a ação bacteriana. Estes controles mostaram variações de menos de 10% em todos os experimentos durante todo o período de análise. Isto comprova que o decréscimo na concentração dos contaminantes foi causado por biodegradação e não volatilização ou adsorção `as paredes e tampa dos frascos utilizados.

A Figura 2 mostra a degradação de 20 mg/l de *o*-xileno em presença de 100 mg/l de etanol. Nestas condições etanol foi degradado em apenas 7 dias, porém o *o*-xileno foi completamente metabolizado somente após 18 dias. A degradação do compostos estudados indicam que o solo testado, apesar de não estar previamente contaminado, possui uma biomassa autóctone em concentração suficiente para metabolizar estes contaminantes, dentro das condições testadas. Em muitos casos de locais altamente contaminados, a causa é a toxicidade de algum contaminante que diminui ou impede a degradação de outro (Alexander, 1994). Outras explicações estão ligadas a competição por nutrientes e aceptores de elétrons, conversão de um substrato em subprodutos que prejudiquem a população microbiana que está agindo sobre um segundo substatro, e repressão da síntese de enzimas necessárias para o catabolismo de um substrato por um intermediário formado no catabolismo de um segundo (Chapelle, 1993). A principal conclusão obtida neste estudo de biodegradação é a verificação do efeito negativo da presença do etanol na degradação dos BTX, sendo um indicativo de que o etanol é um substrato preferencial para as bactérias autóctones do solo. Observou-se que somente após o completo desaparecimento do etanol há possibilidade de ocorrer a degradação do benzeno, desde que satisfeitas as condições de nutrientes e aceptores de elétrons. Deste modo, a pluma de BTX tenderá a avançar muito mais em derramentos de misturas de gasolina e etanol do que em derramentos de gasolina pura.

Os resultados dos estudo de cossolvência são mostrados na tabela 1 que apresenta a solubilidade estimada em mg/l dos três solutos estudados em função do percentual de volume de cossolvente. Todos os solutos indicaram um aumento na solubilidade. Com 10% de etanol, as solubilidade dos solutos excederam a solubilidade em água pura por um fator de 1,2; 1,4 e 1,5 para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente. Os resultados dos experimentos realizados comprovam que a mistura do álcool à gasolina ocasionará o efeito cossolvência em caso de contaminação do lençol freático. Quando esta gasolina entrar em contato com a água, o álcool presente neste combustível deverá passar totalmente para a fase aquosa e aumentará ainda mais a concentração dos compostos BTX no aquífero. O efeito cossolvência foi observado até mesmo em presença de 1% de etanol. Como era de se esperar, o efeito é mais pronunciado para o composto mais hidrofóbico, xileno, seguido respectivamente pelo tolueno e benzeno. A existência do efeito cossolvência em caso de derramamento de gasolina no país terá grandes implicações nos processos de remediação de áreas contaminadas, uma vez que o aumento das concentrações dos compostos BTX e etanol causarão um aumento de demanda de oxigênio dificultando a degradação biológica destes compostos (Corseuil e Alvarez, 1996).

Deve-se ressaltar que os efeitos negativos observados neste trabalho causados pela presença de etanol na gasolina brasileira em caso de contaminações de aquíferos são menores que os efeitos benéficos da diminuição da poluição atmosférica em misturas de etanol e gasolina se comparados com a gasolina pura. No entanto, é necessário que maiores cuidados sejam tomados pelas autoridades competentes para avaliar os reais impactos causados por derramentos de combustíveis no país. Outros trabalhos ligados a contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos de petróleo estão sendo realizados nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

5. Bibliografia

Alexander, M. (1994). *Biodegradation and Bioremediation*. Academic Press, Inc. San Diego, California.Calabrese, E.J. & P.T. Kostecki (eds.) (1992). *Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater*. Lewis Publishers, New York.

Chapelle, F.H. (1993). *Ground-Water Microbiology & Geochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. New York. 424 p.

Corseuil, H. X. and Weber, W.J., Jr. (1994) " Potential Biomass Limitations on Rates of Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons by Indigenous Microbes in Subsurface Soils," *Water Research* 28, 1407-1414.

Corseuil, H. X., Aires, J.R. and Alvarez, P. J.J. (1996) "Implications of the Presence of Ethanol on Intrinsic Bioremediation of BTX Plumes in Brazil", *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 13 (2): 213-221.

Corseuil, H. X., and Alvarez, P.J.J. (1996),"Natural Bioremediation Perspective for BTX-Contamineted Groundwater in Brazil", *Rev. Microbiol.*, São Paulo 27 (1): 43-50.

Agradecimentos

Os autores do trabalho agradecem o suporte financeiro do CENPES/Petrobrás e do CNPq

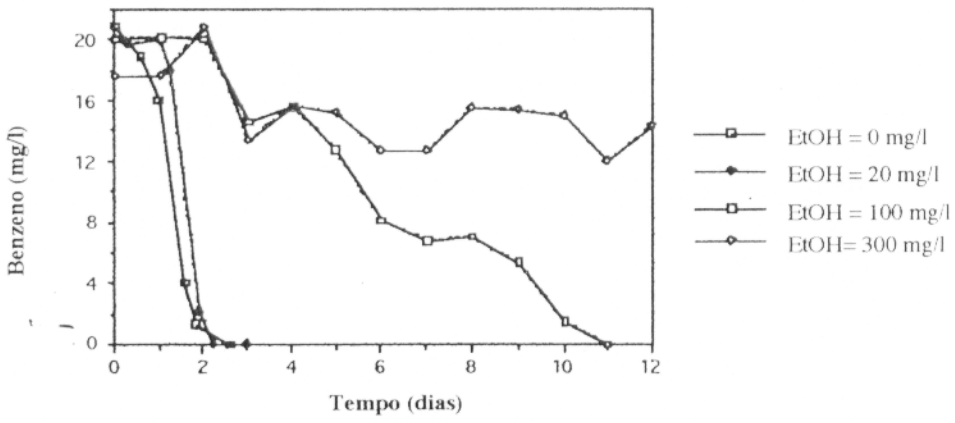

Figura 1. Efeito do etanol na biodegradação de benzeno em condições aeróbicas

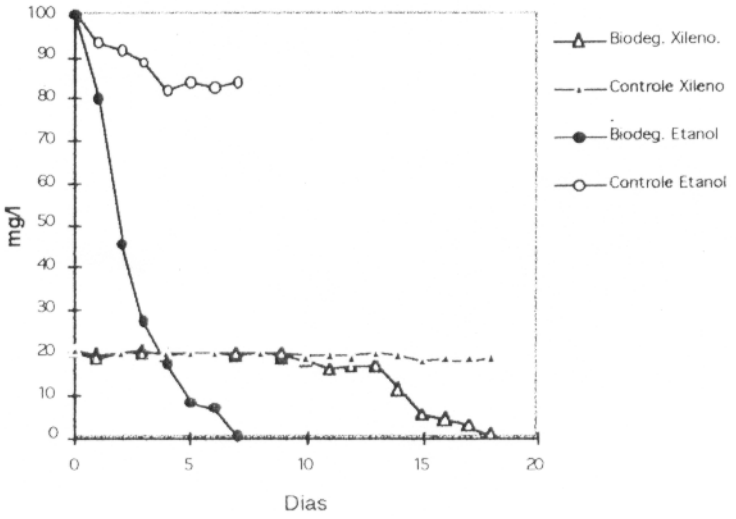

Figura 2. Degradação de 20 mg/l de *o*-xileno em presença de 100 mg/l de etanol

Cossolvente	Soluto		
Etanol (%)	Benzeno (mg/l)	Tolueno (mg/l)	o-xileno (mg/l)
0,0	1757,7	567,0	202,0
1,0	1819,2	595,8	224,8
2,2	1848,8	630,1	247,9
4,0	1924,2	670,9	263,7
10,0	2123,2	774,2	296,9
16,0	2312,0	922,0	391,2
22,0	2520,1	1036,0	527,5

Tabela 1: Solubilidade dos compostos BTX em fase aquosa na presença de etanol