CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR DERRAMAMENTO DE GASOLINA - EFEITO COSSOLVÊNCIA

Marilda Fernandes
Mestranda em Engª. Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC.
Henry X. Corseuil
PhD em Engª. Ambiental Professor Adjunto do Departamento de Engª Sanitária e Ambiental / UFSC - Florianópolis, SC - CEP 88010-970 - Tel: (048)-231 9717.
e-mail:corseuil@ens.ufsc.br.

Endereço: Florianópolis - SC CEP 88010-410 Tel: (048)234-1341
e-mail:marilda@ens.ufsc.br.

RESUMO

Este estudo analisa o efeito potencial do aditivo comum da gasolina comercial brasileira, etanol, no aumento da solubilidade dos compostos monoaromáticos benzeno, tolueno e *o*-xileno, em contaminações de aquíferos por derramamento de gasolina. A partir de uma mistura de 10:1 (água-BTX) foram feitos experimentos até uma concentração de 22,0% de etanol. Foi constatado que com apenas 1% de etanol já ocorre um aumento na solubilidade desses compostos, sendo maior o efeito para o *o*-xileno, seguido pelo tolueno e benzeno, respectivamente. Com 10% de etanol a solubilidade dos compostos BTX aumentou em aproximadamente 40%. Estes resultados demonstra que em caso de derramamentos de gasolina no Brasil, as concentrações dos compostos BTX poderá ser muito maiores do que em outros países em função da presença de etanol na gasolina brasileira.

PALAVRAS-CHAVE: Água-Subterrânea, Gasolina e Efeito Cossolvência.

INTRODUÇÃO

A contaminação de aquíferos a partir de derramamento de gasolina em tanques de armazenamento de combustível tem sido um assunto de grande interesse nas últimas décadas. Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos denominados BTX (benzeno, tolueno e xileno) que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina (Barker, et al.,1990). Estes hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTX são conhecidos como carcinógenos humanos (EPA) (1981). Nas últimas décadas devido a escassez do petróleo e também do excesso de concentração de CO no ar atmosférico nos grandes centros urbanos, alguns países do Mundo, dentre eles o Brasil, passaram então a utilizar como combustível alternativo, uma mistura de gasolina e álcool. No Brasil a composição da gasolina é de 22% de etanol e 78% de gasolina. Os hidrocarbonetos monoaromáticos BTX são miscíveis aos álcoois primários (ex: metanol e etanol) e estes são altamente solúveis em água. Quando esta gasolina entra em contato com a água, o álcool existente neste combustível passa para a fase aquosa e poderá aumentar ainda mais a solubilidade do BTX nesta fase (este tipo de processo é denominado efeito cossolvência que é definido como a capacidade

de um determinado solvente aumentar a solubilidade de um soluto em um outro solvente). Se esse efeito existir, aumentarão as concentrações e haverá maior quantidades de BTX nas águas subterrâneas e conseqüentemente aumentará o tempo de biodegradação destes compostos no solo, devido a pouca disponibilidade de oxigênio e nutrientes nos aquíferos.

Devido a estes fatores, este estudo tem como objetivo determinar o efeito cossolvência do etanol na gasolina . Para que se possa explicar matematicamente o fenômeno, os resultados experimentais serão aplicados em um modelo de cossolvência Log-linear.

TEORIA DE COSOLVÊNCIA

O aumento da solubilidade de contaminantes orgânicos hidrofóbicos (HOC's) em misturas complexas de água e solventes orgânicos completamente miscíveis (CMOS's) (determinados cossolventes) tem sido observado experimentalmente por muitos autores (Yalkowsky e Roseman, 1981; Rubino e Yalkowsky, 1987; Banerjee e Yalkowsky, 1988; Pinal et al., 1990). Esse fenômeno refere-se ao efeito cossolvência. Nestes estudos verificou-se que a solubilidade aquosa dos HOC's aumenta log-linearmente com o aumento da fração de volume dos CMOS, cossolvente (fc), em uma mistura de solventes binários. Essa relação é expressa matematicamente como(Yalkowsky e Roseman, 1981)

$$\log S_m = f_c \log S_c + (1 - f_c) \log S_w \qquad (1)$$

onde: S_m = a solubilidade de HOC na mistura de solventes binários.
S_w = a solubilidade de HOC em água.
S_c = a solubilidade do HOC no cossolvente puro.
f_c = fração de volume do cossolvente na mistura de solventes binários.

A equação (1) assume que a soma dos log da solubilidade do HOC na mistura de solventes binários é simplesmente a mesma dos log de solubilidade dos componentes dos solventes puros individuais. Também é assumido que a mistura de solventes binários comporta-se como uma mistura ideal. Pelo rearranjo da equação (1) pode ser definido o parâmetro β o qual é uma medida da energia de cossolvência dos CMOS para a solubilidade do HOC's.

$$\beta = \log\left(\frac{Sc}{Sw}\right) \qquad (2)$$

substituindo a equação (2) dentro da equação (1), temos:

$$\log S_m = \log S_w + \beta f_c \qquad (3)$$

β uma medida de hidrofobicidade do soluto (Rao, 1989) é expressa como:

$$\beta = a \log (K_{ow}) + b \qquad (4)$$

onde: K_{ow} = coeficiente de partição água octanol do HOC
a, b = parâmetros de regressão aplicados a um grupo de HOC's

O princípio da equação (1) é que a água e o cossolvente existem como duas entidades distintas, não havendo interação entre eles (Banerjee e Yalkowsky, 1988).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados com os hidrocarbonetos monoaromáticos puros, para evitar a interferência da grande quantidade de compostos presentes na gasolina. O benzeno (Pep Producto) com 99,8% de pureza; o tolueno (Merck) com 99,5% ; o *o*-xileno (Riedel de haën) com 98,0% e o álcool etílico (Merck) com 99,9% de pureza, 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 feitos 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 em aparelho CG Varian 2440 - D cromatógrafo a gás com Detector de Ionização de Chama (DIC), com uma coluna pirex 6'x 1/4" 5%-ov-17 Chromosorb W-AW-DWCS 80/100.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 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 (no sistema sem etanol) por um fator de 1,2; 1,4 e 1,5 para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente. A figura 1 mostra a solubilidade aquosa em mg/l para o benzeno, tolueno e *o*-xileno em função do percentual de etanol na proporção de 10:1 de água-BTX. Os resultados mostraram um aumento na solubilidade dos solutos com o aumento do percentual de volume do cossolvente. Para o soluto benzeno, a solubilidade experimental em água pura foi de 1757,7 mg/l. Em presença de 10% de etanol, a solubilidade aumentou para 2123,2 mg/l.

Os dados experimentais foram analisados também através do Modelo de Cossolvência Log-linear. Os resultados do modelo indicam que há diferenças no comportamento de solubilidade destes compostos, sendo maior para o *o*-xileno (o composto mais hidrofóbico), seguido pelo tolueno e benzeno, respectivamente, para os solutos, benzeno, tolueno e *o*-xileno (figura 2). A tabela 3 apresenta os resultados dos parâmetros de regressão, analisados a partir da figura 2 (gráfico Sm *vs* a Fração de Volume de Etanol (fc)). Pode-se observar então que quanto maior a hidrofobicidade dos compostos, maior será o efeito cossolvência.

Os resultados dos experimentos realizados até o momento 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). Estudos ligados a interferência do etanol na degradação dos compostos BTX estão sendo realizados nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina em convênio com o Cenpes/Petrobrás.

Tabela 1: Solubilidade (mg/l) dos solutos *vs* fração de volume do cossolvente

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 2. Log da solubilidade dos solutos *vs* fração de volume do cossolvente.

	Log Sm		
fc	Benzeno	Tolueno	*o*-Xileno
0,0	-1,65	-2,21	-2,72
1,0	-1,63	-2,19	-2,67
2,2	-1,63	-2,16	-2,63
4,0	-1,61	-2,14	-2,61
10,0	-1,57	-2,08	-2,55
16,0	-1,53	-1,99	-2,43
22,0	-1,49	-1,95	-1,65

Tabela 3: Resumo dos parâmetros de regressão parabeta β *vs* Log de Kow.

Soluto	R	(a)	(b)
Benzeno	0,9940	0,0070	-1,64
Tolueno	0,9850	0,0118	-2,19
o-Xileno	0,7738	0,0387	-2,77

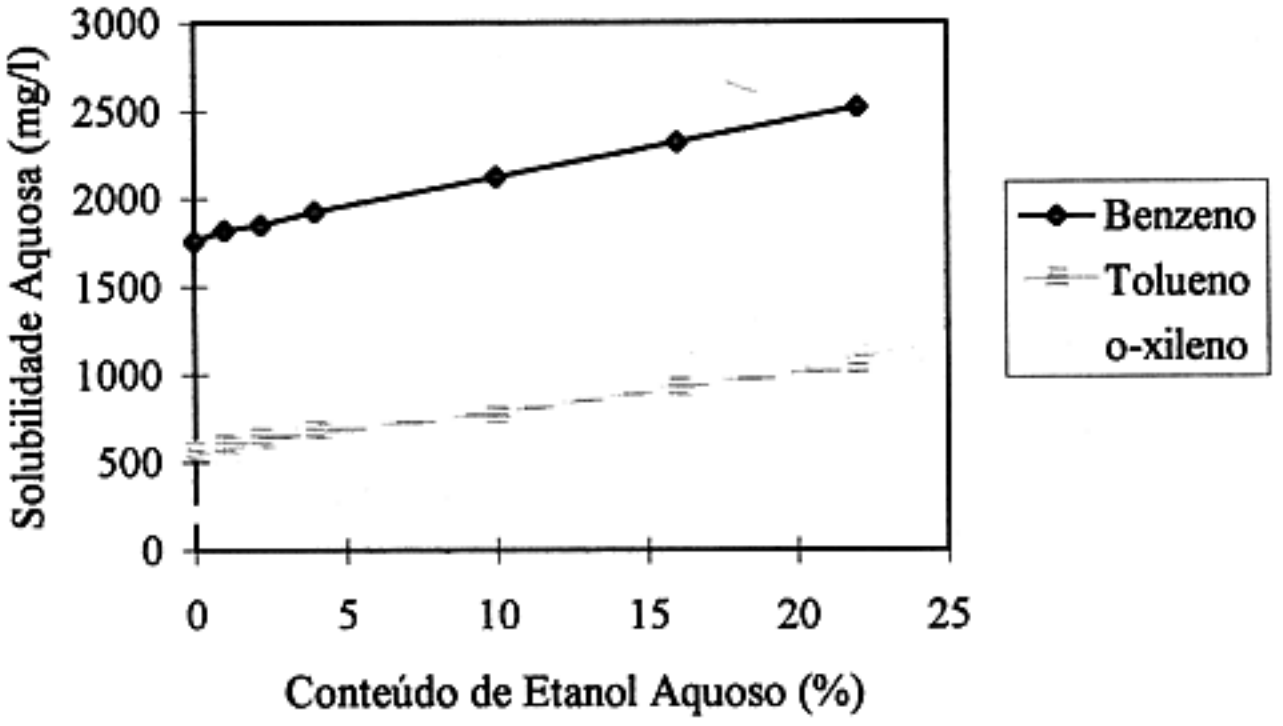

Figura 1: Solubilidade prevista do benzeno, tolueno e *o*-xileno em função do percentual de volume do etanol em uma mistura de água-etanol.

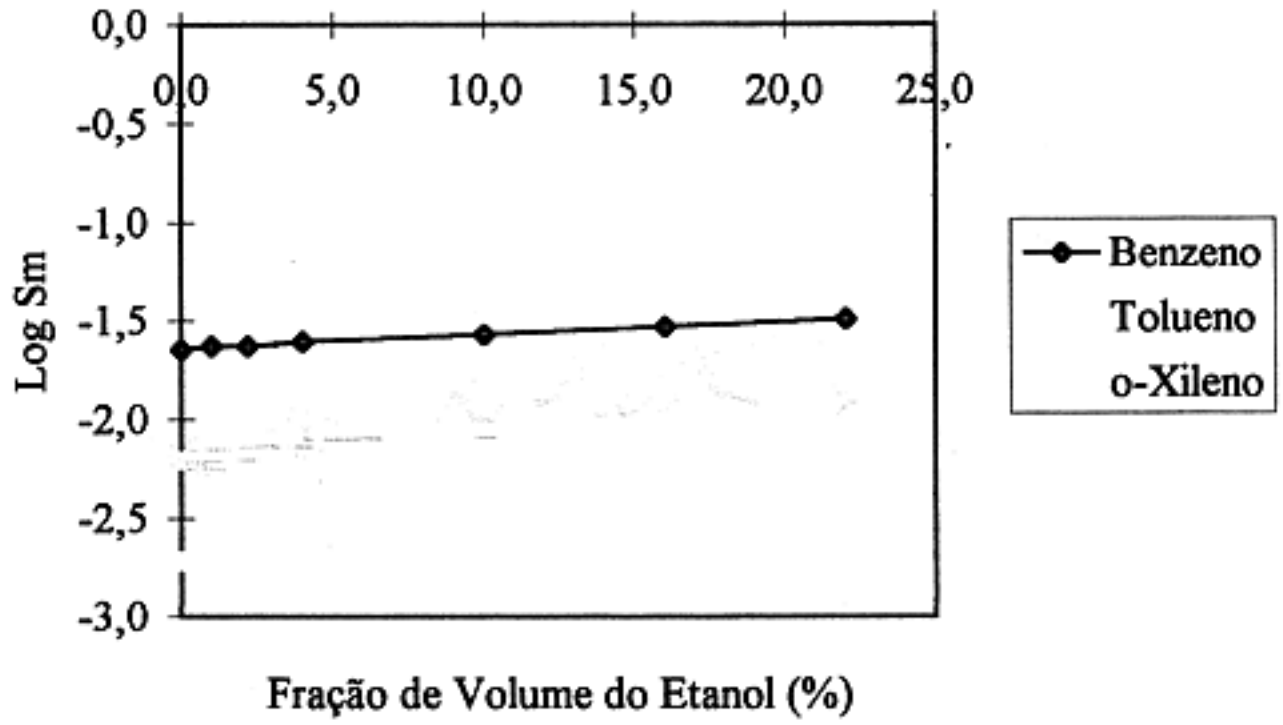

Figura 2: Log da solubilidade dos solutos num sistema de solvente misturado em função da fração de volume do etanol

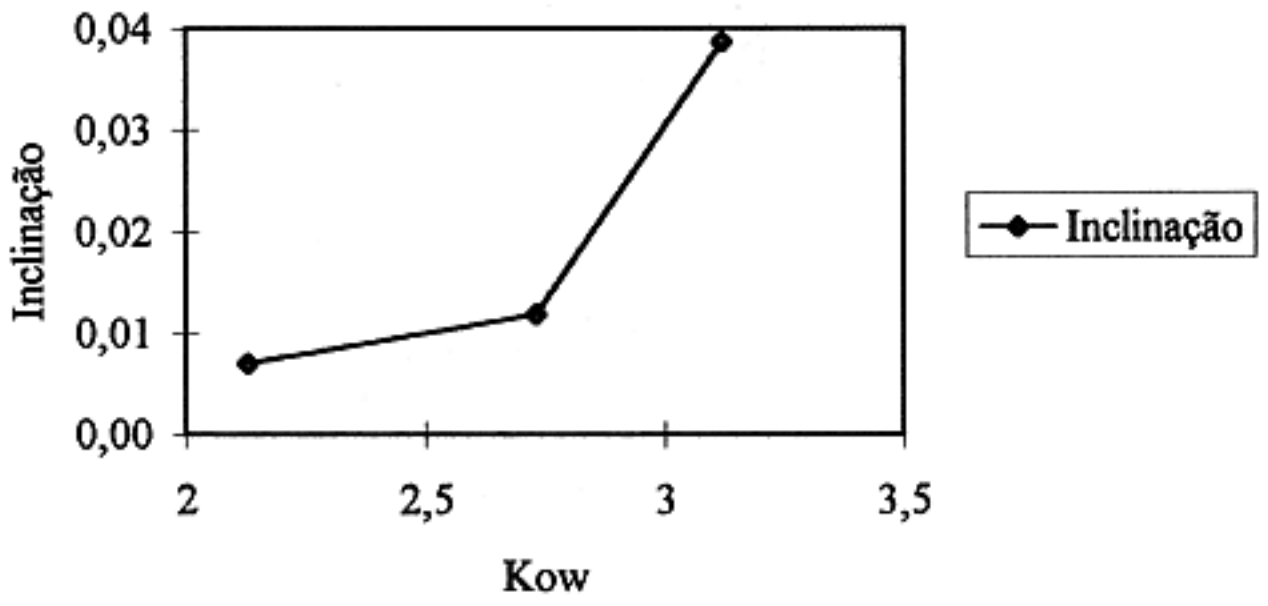

Figura 3: Inclinação β em função do Log de Kow do benzeno, tolueno e *o*-xileno.

AGRADECIMENTOS:

Este trabalho foi financiado pelo Cenpes/Petrobrás. Os autores do trabalho agradecem a colaboração do Químico Marcus Dal Molin Marins do Cenpes.

BIBLIOGRAFIA

Banerjee, S., and Yalkowsky, S. H. Cosolvent Induced Solubilzation of Hydrophobic Compounds into Water. Analytical Chemistry, 1988, Vol. 60, pp. 2153 - 2155.

Barker, J.F.; Hubbard, C. E.; Lemon, L. A. The Influence of Methanol and MTBE on the Fate and Persistence of Monoaromatic Hydrocarbons in Groundwater. Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration. Houston, TX, October 31 to November 2, 1990, 13 p.

Corseuil, H. X. and Alvarez, P. J. J. (1996) "Natural Bioremediation of Aquifer Material Contaminated with Gasoline-Ethanol Mixtures". Revista de Microbiologia, Journal of the Brazilian Society of Microbiology (Inpress).

Environmental Protection Agency (EPA) (1981), "Treatability Manual," EPA Rept. No. 600/2 - 82 - 011.

Pinal, R.; Rao, S. C.; Lee, L. S.; Cline, P.V. Cosolvency of Partially Miscible Organic Solvents on the Solubility of Hydrophobic Organic Chemicals. Environmental Science and Technology. 1990, Vol. 24, pp 639 - 647.

Rao, P.S.C. Sorption Processes. Presentation at International Symposium on Processes Governing the Movement and Fate of Contaminants in Subsurface Environments. International Association on Water Pollution research and Control, Stanford, CA. July 23 - 26, 1989.

Yalkowsky, S. H.; Roseman, T. J. Solubilization of Drugs by Cosolvents. Techniques of Solubilization of Drugs. S. Y. Yalkowsky (ed.). Marcel Dekker, Inc. New York, NY. pp. 91 - 134.