INFLUÊNCIA DO ETANOL NA BIODEGRADAÇÃO DO BENZENO EM AQUÍFEROS CONTAMINADOS POR DERRAMAMENTOS DE GASOLINA

Ruy Carlos Ferreira dos Santos
Biólogo pela Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, em 1992. Mestrando em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.
Martha de Almeida Prado Montenegro
Bióloga pela Universidade de São Paulo - USP em 1984. Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento - USP, em 1994. Bolsista RAHE do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFSC.
Luciano Bressan da Luz
Aluno de graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental - UFSC. Bolsista de iniciação científica do CNPq.
Henry X. Corseuil
Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Santa Maria-RS, Ph. D. em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan-EUA, (1992). Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.
Endereço: e-mail corseuil@ens.ufsc.br

RESUMO

Resultados experimentais do efeito da presença do etanol na degradação do benzeno em condições ótimas (presença de nutrientes) e em condições naturais do aquífero (sem adição de nutrientes) são discutidos neste trabalho. Observou-se um efeito negativo da presença do etanol na degradação do benzeno, o que comprova a preferencial utilização do etanol pelos microrganismos do solo. Estes resultados indicam que em caso de uma contaminação de aquíferos por mistura de etanol e o hidrocarboneto monoaromático benzeno, a pluma deste composto se deslocará sem degradação até a completar-se a do etanol.Observou-se também que o mesmo sem a adição de nutrientes, o composto benzeno pode ser degradado biologicamente após o desparecimento do etanol.

PALAVRAS-CHAVE: Biorremediação, Benzeno, Etanol.

INTRODUÇÃO

A sociedade moderna se tornou altamente dependente dos hidrocarbonetos de petróleo para complementar a sua crescente demanda energética. 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 1.4 milhões de tanques subterrrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos, de 75.000 a 100.000 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, as preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de águas subterrâneas por derramentos de gasolina vem crescendo principalmente na cidade de São Paulo onde existem aproximadamente 2.500 postos de gasolina (27.000 no país). 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.

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 xileno (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 (Corseuil, 1992). O hidrocarboneto monoaromático benzeno, produto cancerígeno podendo causar leucopenia, vertigens, tremores e afetar o sistema nervoso central, traz como principais preocupações a contaminação e a inutilização de aquíferos para o consumo humano.

A biorremediação tem sido considerada a alternativa mais econômica de recuperação de aquíferos quando os contaminantes podem ser degradados pela ação de microrganismos e as características geológicas e químicas do local sejam adequadas (Corseuil e Weber, 1994). O processo baseia-se em acelerar reações de biodegradação que permitam que os microrganismos presentes no solo se utilizem dos contaminantes para crescimento e reprodução, transformando-os em subprodutos inócuos como o dióxido de carbono e água (Liu e Suflita, 1993). Dependendo das condições do aquífero contaminado, é possível que a ação natural de microrganismos presentes no solo possam degradar os compostos tóxicos que foram liberados na subsuperfície de modo que a biorremediação ocorra sem a intervenção humana (Barker et al, 1987). O processo de biorremediação que ocorre sem a necessidade de construir sistemas de engenharia que possam estimular a ação dos microrganismos chama-se remediação natural Atlas, 1987). A remediação natural é considerada mais uma opção de remediação de aquíferos quando a taxa de transformação dos contaminantes pela ação dos microrganismos for maior do que a taxa de deslocamento da pluma contaminante(Corseuil e Alvarez, 1996).

Como a gasolina produzida no país contém 22% de álcool, é possível que as interações entre o etanol e os compostos hidrocarbonetos monoaromáticos causem um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma do que aquele observado em outros países onde o etanol não é adicionado na gasolina. Isto ocorreria porque o álcool misturado com os hidrocarbonetos e a água poderia causar o efeito cossolvente que tende a aumentar a solubildade e o transporte na água dos anéis benzênicos. Por causa da peculiaridade da gasolina no Brasil outros efeitos ligados a bioremediação que ainda não foram investigados detalhadamente estão relacionados com as interações entre o etanol, os compostos benzeno, tolueno e *orto*-xileno e a atividade microbiana. É sabido que estes compostos são mais facilmente degradados em condições aeróbias. No caso de um derramamento de gasolina, a pluma de etanol, em função de suas propriedades fisico-químicas, deve se deslocar mais rapidamente que a pluma contendo os compostos hidrocarbonetos monoaromáticos. É provável que o etanol seja o primeiro contaminante a ser utilizado como fonte de carbono pelos microrganismos endógenos que

irão utilizar ainda todo o oxigênio disponível ou injetado no sub-solo em um trabalho de recuperação de um sistema subsuperficial contaminado.

Neste trabalho, é avaliado a influência do etanol na biorremediação sobre o composto benzeno na presença e na ausência de nutrientes para se analizar alternativas de recuperação de aquíferos contaminados por gasolina.

MATERIAIS E MÉTODOS

O solo usado neste estudo, como inóculo, foi obtido de aqüífero arenoso na praia de Jurerê, parte norte da ilha de Santa Catarina, Florianópolis, a partir de perfuração própria para este fim. O material foi coletado a uma profundidade de 1 metro, nível do lençol freático e condicionado em geladeira a 8°C. A análise do solo revelou um conteúdo de 0,24% de matéria orgânica. Juntamente com o solo foi coletado, também, a parte líquida do aqüífero em galões plásticos na mesma profundidade em que foi coletada a areia. A análise fisico-química da água baseou-se no Standars Methods (1985), apresentou: condutividade de 66,5 MS/cm; ph 5,19; acidez 26 mg/l; alcalinidade 10 mg/l (metilorange); cloretos10,68 mg/l; dureza 433,12 mg/l; turbidez 2 NTU; fósforo total 0,26 mg/l; nitrogênio total 16,25 ppm e amônia 11,05 ppm.

Os sistemas para análise da degradação do etanol e do benzeno foram montados em triplicata, para cada concentração estudada, com 20 gramas de material sólido do aquífero e 50 ml da parte líquida em frascos do tipo antibiótico com capacidade de 100ml, fechados com rolhas de borracha e lacres de alumínio de modo que a parte central da rolha ficasse livre para a retirada de amostras com o auxílio de uma seringa. Para cada série foi montado dois controles exatamente igual aos outros frascos porém com o acréscimo de azida de sódio, em concentração de 1000 mg/l, todos recebendo a mesma concentração de solventes da sua série. Foi montado também um frasco com concentrações conhecidas dos solventes, porém sem areia e com água deionizada esterelizada, para realizar a curva de calibração necessária para o ajuste dos dados obtidos através da cromatografia. Os experimentos com nutrientes continham uma solução sintética em proporções tais que favoreciam um ótimo crescimento microbiano. Os experimentos sem nutrientes foram preparados a partir da água do aquífero em estudo.

Os substratos testados foram o álcool etílico (MERCK) e o hidrocarboneto monoaromático benzeno (Producta). Estes compostos foram escolhidos em função da toxicidade e de suas solubilidades em água e estudados em associação com concentrações individuais de 20 mg/l de benzeno e 100 mg/l de álcool etílico. Estas condições foram escolhidas em função da disponibilidade de oxigênio nos frascos, necessária para manter a degradação aeróbia dos substratos.

As análises de benzeno e etanol foram realizadas em tríplicas através de um aparelho de cromatografia gasosa modelo Varian 2440 D de ionização de chama. Os compostos eram separados isotermicamente a 160°C por uma coluna de aço inox 2 metros x 118" POROPAK Q 100/80 Mesh. Todos os experimentos de biodegradabilidade foram acompanhados por controles que mostraram variações de menos de 10%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No caso da gasolina brasileira, a presença do etanol gera um problema específico sobre a degradação de compostos monoaromáticos. Nos experimentos onde a biodegradação de benzeno ocorre na ausência de etanol (figura 1 e 3) verifica-se a inexistência de um período estacionário na degradação do hidrocarboneto monoaromático. As figuras 1 e 3 mostram os resultados do experimento da biodegradação aeróbia do benzeno a concentração de 20 mg/l sem a presença de etanol, onde o aceptor de elétrons, o oxigênio, não era fator limitante. Pode-se observar que em menos de 5 dias o benzeno foi totalmente degradado na presença de nutrientes (figura 1) e na ausência destes em de 10 dias (figura 3), o que mostra que a biomassa autóctone presente no material do aquífero foi capaz de rapidamente metabolizar este composto mesmo sem ter sido previamente exposto ao contminante.

Por outro lado a degradação do benzeno foi retardada pela presença do etanol, tanto para os experimentos em ausência e em presença de nutrentes (figura 2 e 4). Observou-se nestes experimentos a degradação do etanol como substrato preferencial. No experimento com nutrientes (Figura 2), após 5 dias a concentração do benzeno ainda permanesceu estável e o etanol foi totalmente degradado. No entanto, no experimento sem nutrientes este período foi de 20 dias e somente após a total degradação do etanol iniciou a biodegradação do benzeno que se estendeu por mais de 50 dias.

A preferência pelo etanol observado na figura 2 e 4, causou um retardamento na biodegradação do benzeno em comparação ao experimento na ausência de etanol. Este fator indica que a presença de etanol em altas concentrações nos sistemas aquáticos pode limitar a disponibilidade de oxigênio para a degradação do benzeno. Estudos indicaram uma inibição na biodegradação do benzeno, tolueno e *orto*-xileno devido a remoção de oxigênio do material do aquífero na presença de metanol em altas concentrações (Butler, 1992).

Independente da presença ou não do etanol, os experimentos sem a adição de nutrientes tiveram um período maior para a degradação, tanto do etanol como do benzeno, quando comparados com os experimentos em presença de nutrientes de acordo com o esperado.

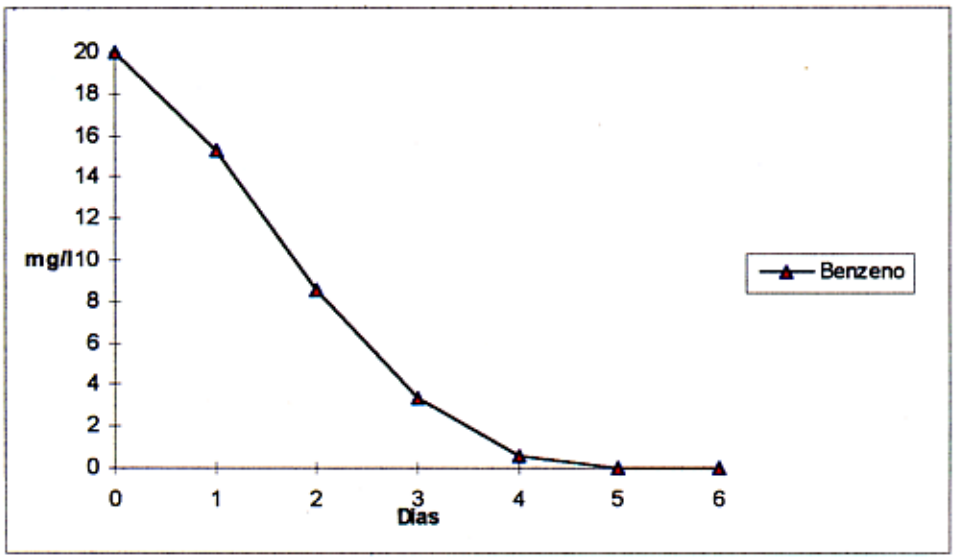

Figura 1 - Biodegradação de 20 mg/l de benzeno na ausência de etanol e na presença de nutrientes

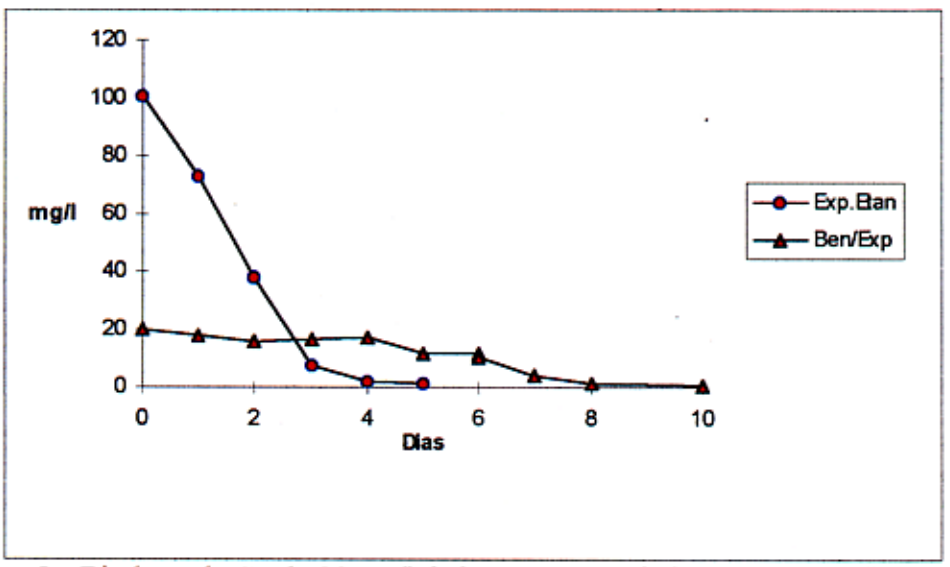

Figura 2 - Biodegradação de 20 mg/l de benzeno associado com 100 mg/l de etanol na presença de nutriente

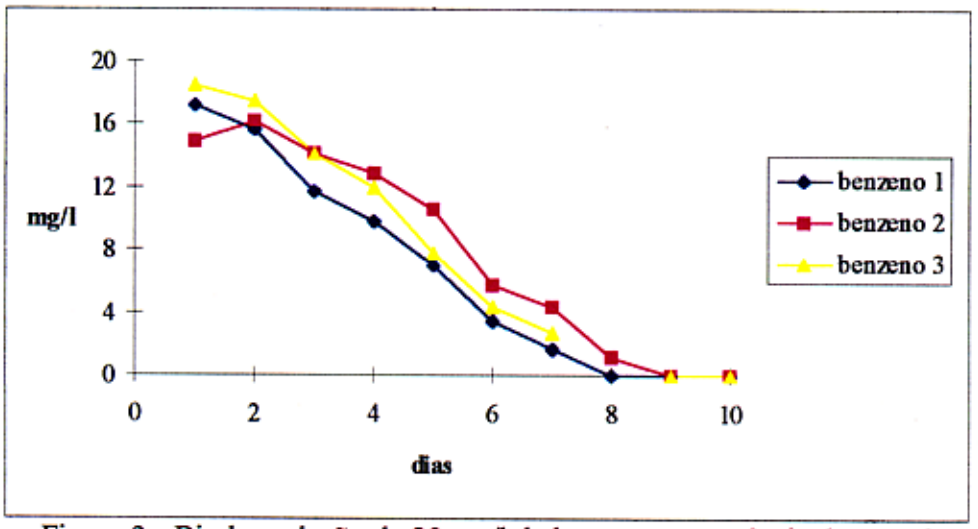

Figura 3 - Biodegradação de 20 mg/l de benzeno na ausência de etanol e de nutrientes

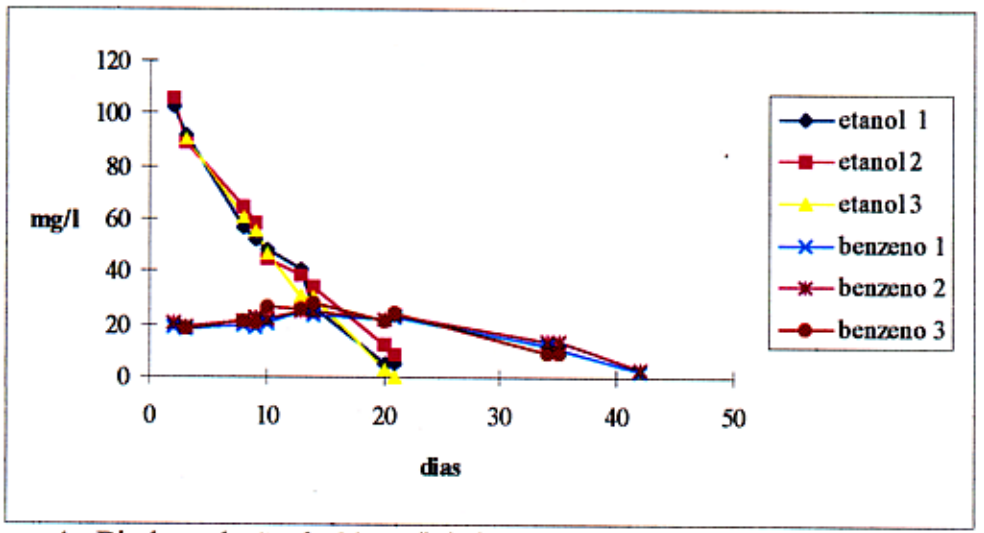

Figura 4 - Biodegradação de 20 mg/l de benzeno associado com 100 mg/l de etanol na ausência de nutriente

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 é a verificação do efeito negativo da presença do etanol na degradação do benzeno 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexander, M. (1994). "Biodegradation and Bioremediation". Academic Press, Inc. San Diego, California.

Atlas, R.M.and R. Bartha (1987), "*Microbial Ecology: Fundamentals and Applications*," (2nd ed), The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, California.

Barker, J.F., G.C. Patrick and D. Major (1987), "Natural Attenuation of Aromatic Hydrocarbons in a Shallow Sand Aquifer," *Groundwater Monitoring Review*, (Winter), 64.

Butler et al (1992), "Impact of Methanol on the Biodegradative Activity of Aquifer Microorganisms", Presented at SETAC 13th Annual Meeting November 8-12, Cincinnati, OH.

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

Corseuil, H.X. (1992), "Enhanced Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Microbial Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors," *Ph.D. Dissertation*, The University of Michigan, Ann Arbor, MI.

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

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed.; American Public Health Association: Washington, DC, 1985.