

CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFEROS POR DERRAMAMENTOS DE GASOLINA E ALCÓOL**Henry Xavier Corseuil⁽¹⁾**

Professor Adjunto do Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC - PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina.

Rui Ferreira dos Santos

Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Marilda Fernandes

Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

FOTO

Endereço⁽¹⁾: Florianópolis - SC - CEP: 88070-910 - Brasil - Tel: (048) 231-9597 - Fax: (048) 231-9597 - e-mail: corseuil@ens.ufsc.br.

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 entanto, 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 cosolvência 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. Os resultados destes experimentos mostraram que em caso de um derramamento 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.

PALAVRAS-CHAVE: Biorremedia, Gasolina, Águas Subterrâneas, Etanol, BTX.

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.

Em um derramamento 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 possuírem 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.

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 causar 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), concluíram, em estudos com metanol e BTX, que a maior persistência 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.

Este estudo apresenta experimentos de laboratório sobre o efeito cosolvência 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 derramamentos de tanques de combustíveis em postos de gasolina.

MATERIAIS EM...TODOS

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 aquífero 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 analisada através de 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). Dos frascos contendo a fase aquosa foram retirados 2µl com uma seringa Hamilton e injetados no cromatógrafo a gás.

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). 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.

Os resultados dos estudo de cossolvência são mostrados na tabela 1. 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. 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 derramamentos 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.

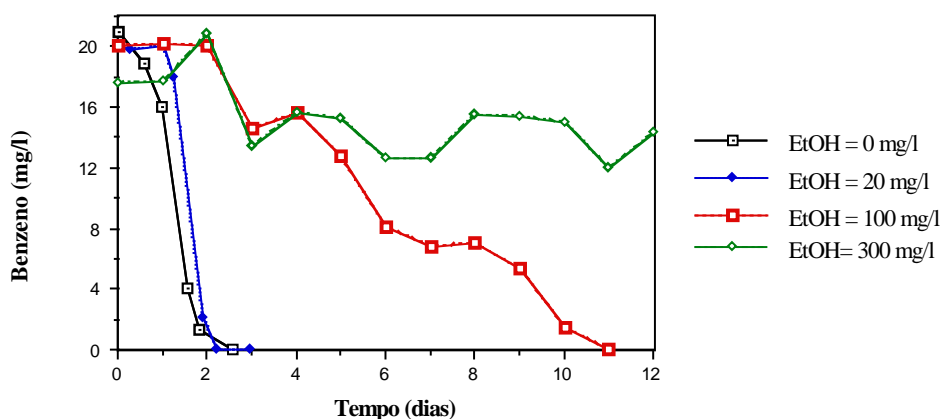


Figura 1. Efeito do etanol na biodegradação de benzeno em condições aeróbicas

Cossolvente	Solute			
	Etanol (%)	Benzeno (mg/l)	Tolueno (mg/l)	<i>o</i> -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.

AGRADECIMENTOS

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

BIBLIOGRAFIA

1. Alexander, M. (1994). *Biodegradation and Bioremediation*. Academic Press, Inc. San Diego, California.
2. 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.
3. Corseuil, H. X., and Alvarez, P.J.J. (1996), "Natural Bioremediation Perspective for BTX-Contaminated Groundwater in Brazil", *Rev. Microbiol.*, São Paulo 27 (1): 43-50.
4. 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.
5. Chapelle, F.H. (1993). *Ground-Water Microbiology & Geochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. New York. 424 p.
6. Calabrese, E.J. & P.T. Kosteki (eds.) (1992). *Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater*. Lewis Publishers, New York.