



**VI-009 – BIORREMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS
POR DERRAMAMENTOS DE MTBE**

Henry Xavier Corseuil⁽¹⁾

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

Fernanda Kellen da Silva

Estudante de graduação de Engenharia Sanitária - Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.



Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Santa Catarina. CEP: 88010-970 – Florianópolis – SC. Fone: (48) 331-7569. E-mail: corseuil@ens.ufsc.br

RESUMO

O MTBE (éter metil-térrio-butílico) é um composto altamente solúvel adicionado à gasolina americana para melhorar a octanagem do combustível e diminuir os índices de poluição do ar. Atualmente, é um dos compostos que tem se tornado alvo de muitas preocupações, já que tem crescido muito a sua detecção nos aquíferos devido aos acidentes envolvendo derramamentos da gasolina (Johnson et al, 2000). Este composto orgânico volátil também já foi utilizado como aditivo oxigenado da gasolina brasileira, basicamente no Rio Grande do Sul. Com a obrigatoriedade do uso do etanol como aditivo o uso do MTBE no RS foi eliminado, contudo, o Brasil ainda o produz, sendo toda a produção para exportação. Portanto, no Brasil os problemas de impactos ambientais com MTBE estão associados aos locais de produção e transporte deste composto que é realizado por tubovias, o que torna real o risco de acidentes com vazamento do produto.

Apesar de vários estudos, não existem ainda soluções definitivas para a remediação de locais contaminados por MTBE. O objetivo do presente estudo foi o de avaliar e propor formas de remediar águas subterrâneas contaminadas por MTBE através de experimentos em microcosmos que permitiram avaliar as condições mais adequadas para que ocorresse a biodegradação.

Foram montados três experimentos e utilizou-se a cromatografia gasosa como técnica analítica. As leituras foram feitas após 6,13,30 e 89 dias de incubação e os resultados obtidos mostraram que não houve degradação do MTBE neste período.

PALAVRAS-CHAVE: MTBE, Contaminação, Derramamentos, Dificuldade de degradação, Biorremediação.

INTRODUÇÃO

A poucos anos, garantir o suprimento de água de boa qualidade à população significava suprir os sistemas com uma água livre de cor, turbidez e microrganismos. Atualmente, o crescimento populacional e o respectivo desenvolvimento industrial e tecnológico, bem como a intensificação das atividades agrícola tem propiciado a geração de uma imensa variedade de novos compostos que terminam por atingir as fontes de abastecimento de água, contaminando-as.

O MTBE (éter metil-térrio-butílico) é um dos compostos que tem se tornado alvo de muitas preocupações, já que devido a sua presença como aditivo oxigenado na gasolina americana, tem crescido muito a sua detecção nos aquíferos por causa dos derramamentos do combustível. Este composto orgânico volátil, amplamente utilizado nos Estados Unidos e Canadá também já foi utilizado como aditivo oxigenado da gasolina brasileira, basicamente no Rio Grande do Sul (uma mistura de 85% de gasolina e 15% de MTBE) que produzia boa parte do MTBE consumido e onde de cerca de 600000 veículos 74% utilizavam a mistura (Grosjean et al, 1998).



No Brasil, no início da década de 80 foi determinada a utilização de um componente oxigenado na mistura com a gasolina a fim de minimizar os impactos ambientais decorrentes do uso do chumbo tetra-etila. A partir disso, foi adicionado à gasolina o álcool etílico anidro (etanol). Porém, as crises no abastecimento do álcool aconteceram e surgiram portarias permitindo o uso de outros aditivos em algumas regiões, o que propiciou o uso do MTBE no Rio Grande do Sul. Atualmente, com a regularização do abastecimento do álcool, o uso do etanol tornou-se obrigatório sendo o uso do MTBE no RS eliminado. Contudo, o Brasil ainda produz sendo toda a produção para exportação.

Portanto, no Brasil os problemas de impactos ambientais com MTBE estão associados aos locais de produção e transporte deste composto, várias refinarias da Petrobrás e Pólos petroquímicos do sul e nordeste, que é transportado por tubovias dentro do território nacional. Desta forma, existe o risco real de acidentes com vazamento do MTBE, que devido a sua alta solubilidade e baixa sorção pode contaminar rapidamente os corpos d'água. Acidentes como o acontecido em Paracambi, no Rio de Janeiro em julho de 2000, onde um furo de aproximadamente 1mm em um duto da Petrobrás provocou um derramamento de cerca de 1000 litros do contaminante. O dano foi causado pela corrosão externa do duto que tem 320 Km de extensão e transporta 500 mil litros de MTBE por hora (O ESTADO DE SÃO PAULO, 2000).

Ressalta-se o fato de que devido às suas características, o MTBE é considerado um recalcitrante biológico, degradando muito lentamente em condições aeróbicas e em diversas condições de oxi-redução quando ele está presente como única fonte de carbono e energia para o crescimento microbiano (Hyman, 1999). No entanto, apesar de vários estudos, não existem ainda soluções definitivas para a remediação de locais contaminados por MTBE e não se sabe quais são as condições hidrogeoquímicas mais adequadas para que ele seja biodegradado por microrganismos indígenas ou inoculados. Assim, o objetivo do presente estudo foi o de avaliar e propor formas de remediar as águas subterrâneas contaminadas com MTBE, através de experimentos em microcosmos que permitiram avaliar as condições mais adequadas para que ocorresse a biodegradação. Os microcosmos simularam reatores em batelada sob condições aeróbicas, contendo solução de nutrientes e o MTBE.

METODOLOGIA

Construção dos microcosmos: utilizou-se para a montagem dos experimentos o solo proveniente da Fazenda experimental da UFSC, localizada na Ressacada em Florianópolis. Foram montados os seguintes experimentos: *1-Avaliação da capacidade natural de degradação do MTBE nas condições originais* - adicionou-se aos frascos 4,00 g de solo, 10 ml de solução nutriente e 1,2 mg/l de MTBE. *2-Avaliação da capacidade natural de degradação do MTBE em presença de co-substrato (etanol)* - adicionou-se aos frascos 4,00 g de solo, 10 ml de solução nutriente, 10 mg/l de ETOH e 1,2 mg/l de MTBE. *3-Controles abióticos* - adicionou-se 4,00 g de solo, 10 ml de solução nutriente, 1,2 mg/l de MTBE e 1000 mg/l de azida de sódio. Os frascos de vidro de 20ml foram lacrados com tampas de alumínio e septos recobertos com teflon para evitar adsorção do contaminante. O etanol foi escolhido como co-substrato devido a sua fácil degradabilidade, já evidenciada em diversos estudos (Corseuil et al,1996;Corseuil et al,1997;Corseuil et al,1998;Corseuil et al, 2000), além disso, no Rio Grande do Sul pode haver casos da presença simultânea de MTBE e etanol. A intenção portanto, é que os organismos passem a utilizar o ETOH como fonte de carbono e energia para o seu crescimento, e fortuitamente passem a degradar o MTBE, caracterizando um processo de co-metabolismo, que segundo Atlas, 1987, é o processo pelo qual um organismo crescendo em um substrato qualquer, gratuitamente oxida um segundo substrato, o qual é incapaz de utilizar como fonte de carbono e energia para o seu crescimento.

Foram montados 12 reatores para cada experimento sendo que em cada período de amostragem as análises eram feitas em triplicatas, por um período de amostragem de 6,13,30 e 89 dias após a montagem do experimento.

Reagentes: os reagentes utilizados foram: o MTBE, da indústria Teddia e o etanol da indústria Merck, todos com alto grau de pureza, da ordem de 99,9%. Para a solução nutriente utilizou-se: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $CaCl_2$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $NaMoO_4 \cdot 7H_2O$; K_2HPO_4 ; KH_2PO_4 ; KNO_3 .



Técnica analítica: A técnica analítica utilizada para este estudo foi a cromatografia gasosa, sendo as amostras analisadas através do cromatógrafo gasoso modelo Hewlett Packard 5890, equipado com coluna capilar HP1 (methyl siloxane, diâmetro 2,65µm e comprimento de 30m) e com detector de ionização de chama (FID). Para injeção utilizou-se o amostrador automático Headspace Auto Sampler modelo HP7694. Os compostos foram separados isotermicamente a 70°C. O gás de arraste foi o hélio e para combustão hidrogênio e ar sintético, todos com alto grau de pureza.

Foram feitas curvas de calibração a cada análise, com o MTBE e o ETOH dissolvidos em água ultrapura. Tanto o MTBE quanto o etanol foram manuseados com o auxílio de microseringas de vidro. A partir de soluções-mãe montaram-se as curvas com as seguintes concentrações (mg/l) para o MTBE: 0,074; 0,222; 0,370; 0,740; e 1,480 e para o etanol: 1,185; 1,975; 3,950; 7,900; e 15,800. Os padrões também foram injetados no cromatógrafo através do amostrador automático. Após a leitura, montou-se a curva de calibração com o auxílio do software Qmcstation.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os microcosmos foram analisados em triplicatas de cada experimento 6,14,30 e 89 dias após a montagem dos mesmos. O experimento realizado apenas com o MTBE puro e nutrientes teve por objetivo comprovar a difícil degradabilidade do MTBE quando ele está presente como única fonte para o crescimento microbiano. Os resultados obtidos com 6,14,30 e 89 dias de experimento foram respectivamente: 1078, 1049, 888, e 837 ppb, e podem ser visualizados graficamente na figura 1.

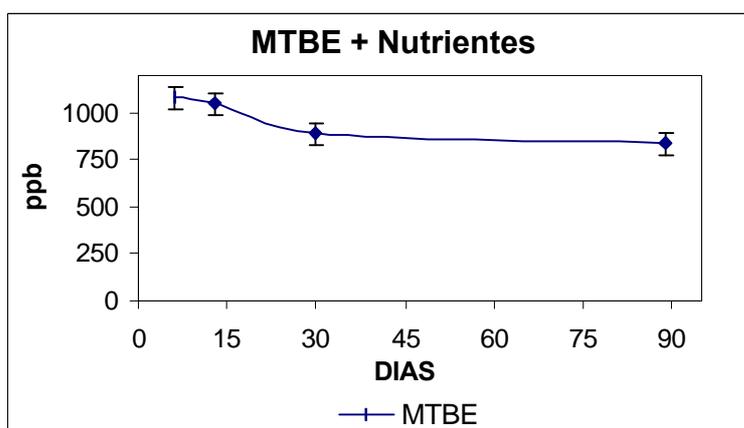


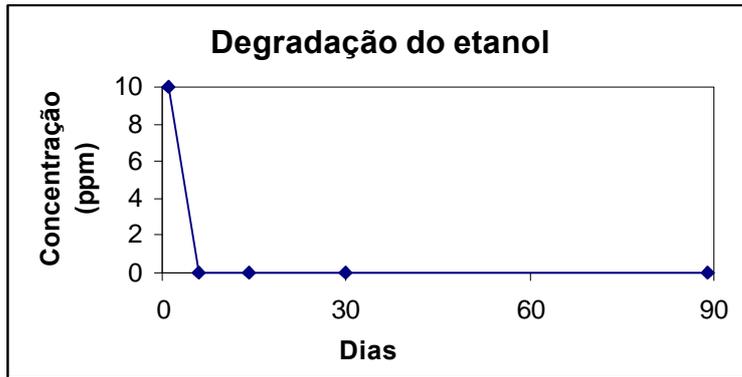
Figura 1. Degradação do MTBE sem a presença de etanol

Estes valores estão de acordo com os obtidos em outros estudos (Mormile et al,1994). Segundo Hymam, 1999, o MTBE é altamente resistente a biodegradação na água subterrânea sob uma variedade de condições de oxi-redução quando ele está presente como única fonte de carbono e energia. E, embora várias linhagens de bactérias aeróbicas tenham sido isoladas e são capazes de “crescer” usando o MTBE, estes processos são geralmente lentos.

Os experimentos com MTBE, nutrientes e etanol foram realizados com o objetivo de se avaliar o possível efeito de um processo de co-metabolismo, ou seja, os microrganismos usariam o etanol como fonte de carbono e energia para “crescerem” e fortuitamente passariam a degradar o MTBE. O etanol é um substrato de fácil degradabilidade, o que pôde ser comprovado através dos resultados obtidos, que mostram que após um tempo de 6 dias o etanol que estava em uma concentração inicial de 10 mg/l foi praticamente totalmente degradado (0,021 mg/l), como pode ser visto na figura 2.

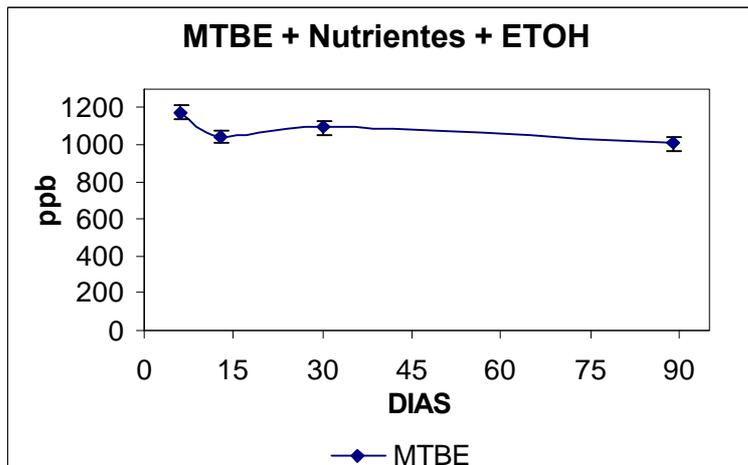


Figura 2. Degradação do etanol em presença do MTBE



Porém, para o MTBE (Figura 3), os resultados apresentados com 6,14,30, e 89 dias de experimento foram 1174, 1042, 1092 e 1005 ppb, respectivamente, o que indica que praticamente não houve degradação. Estes dados indicam que apesar do etanol ter sido totalmente degradado, o que permitiu o aumento da biomassa de microorganismos, estes não foram capazes de transformar o MTBE o que comprova a dificuldade metabólica dos microorganismos degradarem os compostos estruturalmente mais complexos, como é o caso dos éteres.

Figura 3. Degradação do MTBE em presença de etanol



Para o controle, realizado com azida de sódio, ocorreu um decaimento de aproximadamente 20% da concentração inicial de MTBE. Considerou-se este decaimento como devido às perdas que ocorreram por volatilização.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com os experimentos realizados em microcosmos evidenciaram a resistência à degradação biológica do MTBE. Durante o período de amostragem não ocorreu um decaimento significativo da concentração do contaminante (se comparado ao controle). porém, ocorreu a degradação do etanol adicionado ao experimento E3, o que evidencia a presença de microorganismos nos microcosmos e a dificuldade que estes apresentam de metabolizar o MTBE.

Entretanto, conhecendo-se o problema que pode ser causado em virtude de acidentes com vazamento de MTBE e, sabendo-se que este é considerado um possível carcinogênico humano e que em concentrações mínimas na água pode causar sabor e odor, são necessários então novos estudos e pesquisas na área, de



modo a se conseguir meios de otimizar os processos biológicos para que a biorremediação possa ser aplicada como uma ferramenta efetiva nos casos de derramamento do MTBE, já que outras técnicas para remediar as áreas atingidas são extremamente onerosas e também não têm eficiência comprovada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **ATLAS, R. M. ; BARTHA, R.;** *Microbial Ecology: fundamentals and applications*. 2ª edição; Ed. Benjamin/Cummings Publishing Company; 1987.
2. **CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J.** *Natural Bioremediation Perspective for BTX-Contaminated Groundwater in Brazil*. *Water Science and Technology*, v.34, n.7-8, p.311-318,1996.
3. **CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M., ROSÁRIO, M., SEABRA, P. N.** *Results of a Natural Attenuation Field Experiment for an Ethanol-Blended Gasoline Spill*. In: 2000 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation, 2000, Anaheim, Califórnia. **Proceedings of the 2000 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation**. 2000. p.24-31.
4. **CORSEUIL, H. X., HUNT, C.S., SANTOS, R.C.F., ALVAREZ, P.J.J.** *The Influence of the Gasoline Oxygenate Ethanol on Aerobic and Anaerobic BTX Biodegradation*. **Water Research**, Londres - Reino Unido, v.32, n.7, p.2065-2072, 1998.
5. **CORSEUIL, H. X., MARINS, M.D.** *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.
6. **GROSJEAN, E.; GUNAWARDENA, R.; RASMUSSEN, R. A.;** Ambient concentrations of ethanol and methyl Ter-butyl-ether in Porto Alegre, Brazil, march 1996 – april 1997. *Environmental Science & Technology*. Vol 32, nº 6, 736-742,1998.
7. **JOHNSON, R. et al;** MTBE: To what extent will past releases contaminate community water supply wells? *Environmental Science & Technology*; Vol. 34, nº9, 210-216 , may, 2000.
8. **HYMAN, M.; O'REILLY, K.;** Physiological and enzymatic features of MTBE-degrading bacteria. The fifth International In Situ and on-site Bioremediation Symposium. Vol. 3, 7 – 12 ,San Diego, Califórnia, april, 1999.
9. **MORMILE, M. R.; LIU S.; SUFLITA J. M.;** Anaerobic biodegradation of gasoline oxigenates: Extrapolation of information to multiple sites and redox conditions. *Environmental Science & Technology*; Vol. 28, nº9, 1727-1732, 1994.
10. **U.S. EPA 2000** U.S. Environmental Protection Agency. Technical Information Review. MTBE (CAS N°1634-04-4).Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. EPA, Washington, D.C.
11. **WERNECK, F. ; JANSEN, R.; THOMÉ, C.;** “Aditivo tóxico vaza de duto da Petrobrás” O Estado de São Paulo, 2ª feira, 31/07/2000, Ciência e Meio Ambiente.