



**VI-010 - AUMENTO DA SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
CONTAMINADAS COM ÓLEO DIESEL**

Beatriz I. Almeida Kaipper⁽¹⁾

Bacharel em Química pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, área de concentração em Química Analítica. Doutoranda em Química pela UFSC, área de concentração em Química Analítica e Ambiental.

Henry X. Corseuil

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

Endereço⁽¹⁾: Av. Camboriú, 1012, Carianos- Florianópolis - SC - CEP: 88049050 - Brasil - Tel: (48) 236-0722 - e-mail: beatriz@ens.ufsc.br



RESUMO

A contaminação de aquíferos por vazamentos de petróleo em tanques de armazenamento tem sido uma preocupação a nível mundial. Entre os derivados do petróleo está o óleo diesel que é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos, incluindo os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), altamente tóxicos. Co-solventes têm mostrado um significativo impacto no movimento e destino desses compostos orgânicos hidrofóbicos (COHs) em ambiente subterrâneo. Neste trabalho foram realizados experimentos de laboratório para avaliar o efeito co-solvente do etanol no aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos puros e do óleo diesel. A 20% de etanol observou-se um aumento da solubilidade aquosa para o naftaleno e pireno em 147,66% e 322,73%, respectivamente. O modelo Log-Linear foi aplicado aos dados experimentais de solubilidade para os HPAs. Os resultados mostraram que a solubilidade dos HPAs aumenta de maneira log-linear com o aumento da fração volumétrica do etanol e que a energia de co-solvência aumentou com a hidrofobicidade dos hidrocarbonetos. Os HPAs mais solúveis em água e com maior fração no óleo diesel poderão apresentar maior impacto do efeito co-solvência do etanol, já que podem estar em maior quantidade no aquífero.

PALAVRAS-CHAVE: Águas subterrâneas, Co-solvência, Etanol, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com a crescente deterioração das águas superficiais, as águas subterrâneas passaram a exercer um importante papel como fonte de abastecimento para consumo tanto de populações urbanas como rurais. No entanto, as águas subterrâneas também vêm perdendo qualidade devido à contaminação por vazamentos em tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis. Acidentes ambientais envolvendo derivados de petróleo têm sido uma preocupação crescente a nível mundial e tem sido muito discutida também no Brasil (Corseuil et al., 1996, Corseuil, 1999). O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que constitui a maior classe de contaminantes encontrados em sítios para investigação e remediação por profissionais da área ambiental. Entre os derivados do petróleo, está o óleo diesel que é constituído de uma mistura hidrocarbonetos, incluindo os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), altamente tóxicos. Algumas propriedades físico-químicas para alguns HPAs estão apresentadas na tabela 1.

Nas indústrias petrolíferas e químicas, nas bases de distribuição de combustíveis e nos postos de serviços automotivos, os tanques de armazenamento de óleo diesel geralmente estão próximos dos tanques de etanol. Quando ocorre derramamentos ou vazamentos dos tanques de armazenamento e o óleo diesel e o etanol entram em contato com a água, o etanol, sendo completamente miscível em água, formará uma pluma de



contaminação na água subterrânea. Desta forma, o etanol pode aumentar a solubilidade dos HPAs presentes no óleo diesel na fase aquosa, processo denominado co-solvência, ocasionando um significativo impacto na redistribuição, transporte e destino desses contaminantes em ambiente subterrâneo (Corseuil et al., 1997). Adicionalmente aos tanques subterrâneos de diesel e etanol, atualmente o Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool, coordenado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, conta com um programa de avaliação de misturas de etanol ao óleo diesel, que consiste numa mistura de 8% de etanol anidro ao óleo diesel. Essa mistura já está em vigor em Curitiba, no estado do Paraná (Jornalcana, 2001). A gasolina brasileira já contém 24% de etanol.

A maior consequência indesejada da liberação de Líquidos de fase não-aquosa, denominados NAPL, como o óleo diesel, em ambientes subterrâneos, é a possibilidade de Compostos Orgânicos Hidrofóbicos (COHs) nocivos atingirem fontes para abastecimento de água potável, levando a sérios problemas de saúde pública.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas para alguns HPAs

HPAs	PF ^a (°C)	PE ^b (°C)	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade água $S_i^w, 25^\circ\text{C}$ (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor (torr a 20°C)	Fração molar ^c	K _{ow} ^d
Naftaleno	80,2	218,0	128,17	32,0	4,92x10 ⁻²	9,71x10 ⁻⁴	2,3x10 ³
Acenafteno	96,0	279,0	154,21	3,4	2,0x10 ⁻²	1,92x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁴
Acenaftileno	92,0	265,0	152,19	3,93	2,9x10 ⁻²	7,10x10 ⁻⁶	1,2x10 ⁴
Fluoreno	116,0	293,0	166,22	1,9	1,3x10 ⁻²	9,19x10 ⁻⁵	1,5x10 ⁴
Fenantreno	101,1	340,0	178,23	1,3	6,8 x10 ⁻⁴	2,98x10 ⁻⁴	2,9x10 ⁴
Antraceno	216,2	340,0	178,23	0,05 - 0,07	1,96x10 ⁻⁴	7,74x10 ⁻⁶	2,8x10 ⁴
Fluoranteno	111,0	-	202,25	2,6x10 ⁻¹	6,0x10 ⁻⁶	1,06x10 ⁻⁵	3,4x10 ⁵
Pireno	156,0	360,0	202,25	1,4x10 ⁻¹	6,85x10 ⁻⁷	1,80x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁵
Benzo(a)antraceno	158,0	400,0	228,29	1,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻⁹	3,06x10 ⁻⁶	4,0x10 ⁵
Criseno	255,0	-	228,29	2,0x10 ⁻³	6,3x10 ⁻⁷	1,43x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁵
Benzo(b)fluoranteno	167,0	-	252,31	1,2x10 ⁻³	5,0x10 ⁻⁷	1,19x10 ⁻⁶	4,0x10 ⁶
Benzo(k)fluoranteno	217,0	480,0	252,31	5,5x10 ⁻³	5,0x10 ⁻⁷	-	7,0x10 ⁵
Benzo(a)pireno	175,0	496,0	252,31	3,8x10 ⁻³	5,0x10 ⁻⁷	1,35x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁶
Indeno(1,2,3-cd)pireno	163,0	-	276,33	6,2x10 ⁻²	1,0x10 ⁻¹⁰	-	5,0x10 ⁷
Dibenzo(a,h)antraceno	262,0	-	278,35	5,0x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻¹⁰	-	1,0x10 ⁶
Benzo(ghi)perileno	222,0	-	276,33	2,6x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻¹⁰	1,45x10 ⁻⁷	1,0x10 ⁷

Fonte: Manole et. al., 1999 .^aPonto de fusão ^bPonto de ebulição ^cFração molar para o óleo diesel estudado
^dCoefficiente de partição octanol-água

MODELO CO-SOLVÊNCIA LOG-LINEAR

Uma simples relação para descrever a influência de co-solventes na solubilidade de um soluto em um sistema de solventes misturados é o Modelo de Co-solvência Log-linear (Yalkowsky, et. al,1992, Li et. al., 1994 e 1998) apresentado abaixo:

$$\log S_m = \log S_w + \sigma f \quad (1)$$

O Modelo Log-linear descreve o aumento da solubilidade de um COH relativo a sua solubilidade aquosa como função da concentração do co-solvente. S_m é solubilidade do soluto na mistura água-co-solvente-NAPL, S_w é a solubilidade do soluto em água, f é a fração de volume do co-solvente na fase aquosa e σ é capacidade de co-solvência, dada pela inclinação da curva.

A solubilidade em água, S_w , pode ser obtida pela Lei de Raoult (Lane, et. al., 1992, Poulsen, et. al., 1992), a qual descreve o comportamento de solutos em uma mistura ideal de duas fases em equilíbrio, que pode ser expressa por:



$$S_w = X_i Y_i S^w \quad (2)$$

S_w é a concentração do soluto na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica (mistura óleo diesel-água), X_i é a fração molar do soluto na fase orgânica, Y_i , o coeficiente de atividade do soluto na fase orgânica e S^w é a solubilidade do soluto puro na água. Para a dissolução de hidrocarbonetos de petróleo, Y_i é considerado igual à unidade, visto que as interações entre compostos com estruturas químicas similares serem consideradas desprezíveis (Lee et al., 1992). Como o naftaleno está dissolvido no óleo diesel, a sua solubilidade no estado sólido puro, S^w , deverá ser convertida na solubilidade líquida subresfriada, S_w, sub , pela seguinte equação (Schwarzenbach et. al., 1993, Pankow e Cherry, 1996):

$$\log S_w, sub = \log S^w + 0,01(pf - T) \quad (3)$$

PARTE EXPERIMENTAL

ESTUDO CO-SOLVÊNCIA DO ETANOL NA ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS PUROS

Os HPAs naftaleno e pireno foram selecionados entre os 16 contaminantes orgânicos prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA). A acetonitrila utilizada no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) como eluente e para dissolução dos padrões foi grau CLAE (99,9% de pureza, marca Mallinckrodt). Os padrões naftaleno e pireno (99,9%) foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich Chemical Representações Ltda. O etanol foi obtido da Merck. A água utilizada no experimento e no cromatógrafo como eluente foi água ultra-pura, obtida pelo Compact Ultrapure Water System Easy pure RF.

Inicialmente, foi verificado o tempo de equilíbrio destes HPAs (máxima solubilidade) no sistema água-HPA para posteriormente realizar os experimentos na presença de diferentes porcentagens de etanol no tempo máximo de equilíbrio observado para cada HPA. Os sistemas foram preparados em triplicata na proporção de 1:40 de água- HPA. Esta proporção foi utilizada a fim de obter um excesso do composto em água. Foi pesado 0,25g de naftaleno e pireno em frascos de 20mL e adicionado 10 mL de água ultra-pura. Todos os experimentos com compostos puros foram realizados na presença de um único PAH (composto sólido). Após o preparo dos frascos com o sistema água- PAH, os mesmos foram lacrados sob pressão com tampa de teflon e lacres de alumínio e posteriormente foram colocadas em um agitador mecânico, com uma temperatura ambiente de $25^\circ\text{C} \pm 1$. A agitação e temperatura foram mantidas constantes até o tempo máximo de equilíbrio observado para cada HPA em água. Este tempo de equilíbrio foi monitorado em 7, 10, 15, 22 e 29 dias, onde previamente à análise por CLAE, os frascos foram colocados em uma centrífuga por 30 minutos a 3000rpm, para garantir uma boa separação do composto puro da água.

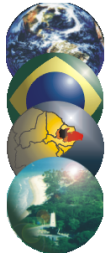
Finalmente uma alíquota de 20 μL da amostra foi por CLAE com o Detector de Ultravioleta (DUV) para o naftaleno e o Detector de Fluorescência (DFL) para o pireno (EPA, Método 8310, 1996). O comprimento de onda para o naftaleno no DUV foi de 218 nm. No DFL, para o pireno, o comprimento de onda de excitação foi 236 e emissão em 417. A quantificação dos analitos foi realizada pelo método de padronização externa.

O tempo de equilíbrio observado para os HPAs foi de 15 dias (Tabela 2). Neste tempo de equilíbrio foi montado o mesmo experimento citado acima, porém com o sistema água-HPA-etanol, em proporções volumétricas de 1, 5, 10, e 20% de etanol.

Tabela 2 - Verificação do tempo de equilíbrio de cada HPA em água na proporção 1:40.

Tempo (dias)	Naftaleno \pm DPR ^a ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Pireno \pm DPR ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
7	28,89 \pm 0,04	0,21 \pm 0,13
10	37,75 \pm 0,02	0,24 \pm 0,30
15	36,21 \pm 0,01	0,15 \pm 0,20
22	35,55 \pm 0,004	0,15 \pm 0,05
30	36,68 \pm 0,03	0,15 \pm 0,06

^a Desvio padrão relativo para experimento em triplicata



ESTUDO CO-SOLVÊNCIA DO ETANOL NA ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS NO ÓLEO DIESEL

O estudo co-solvência do etanol para os HPAs foi realizado com um óleo diesel comercial fornecido pela Petrobrás. O etanol (99% de pureza) foi obtido da Merck. A água utilizada no experimento foi água ultrapura, obtida pelo Compact Ultrapure Water System Easy pure RF. O CH_2Cl_2 utilizado foi marca JT Baker (para análise de resíduos) com 99,9% de pureza. Na_2SO_4 anidro, utilizado como agente secante, da JT Baker. A lã de vidro silanizada, da Alltech.

O sistema água-óleo diesel e água-óleo diesel em diferentes proporções volumétricas de etanol (1, 5, 10 e 20% de etanol) foram preparados em triplicata na proporção de 1:10 de diesel-água em frascos de 40 mL. Para monitorar possíveis contaminações, fez-se também o branco do sistema água-etanol. Em todos os frascos foi adicionado 1000 mg L^{-1} de azida de sódio à fase aquosa, como agente bactericida. Após o preparo dos frascos com o sistema diesel-água e água-diesel-etanol, os mesmos foram lacrados sob pressão com septo de teflon e lacres de alumínio e posteriormente foram colocadas em um agitador mecânico, com uma temperatura ambiente a $25^\circ\text{C} \pm 1$. A agitação e temperatura foram mantidas constantes até o tempo de equilíbrio de 30 dias para os HPAs. Previamente à extração da fase aquosa, os frascos foram colocados em uma centrífuga por 30 minutos a 3000rpm, para garantir uma boa separação entre as fases.

Uma alíquota de 10 mL de fase aquosa foi retirada, o que foi possível invertendo-se o frasco, já que a água é mais densa que o óleo diesel, e furando-se o septo com um seringão. Essa fase aquosa, juntamente com o branco, foi extraída por 3 min. com diclorometano pelo método de Extração Líquido-Líquido (EPA, Método 3510B, 1996) em funil de separação, extraindo-se a amostra três vezes. O método de ELL foi modificado na escala de extração, utilizando-se 3 mL de CH_2Cl_2 em cada etapa de extração. Os extratos de fase orgânica, após 10 min. de repouso, foram eluídos do funil de separação, sendo passados em uma mini-coluna de vidro com cerca de 1 cm de Na_2SO_4 anidro sobre uma camada de lã de vidro. A lã de vidro foi previamente extraída (3 vezes) com CH_2Cl_2 em ultra-som e o Na_2SO_4 foi pré-aquecido em uma mufla a 400°C por 4 horas. O extrato final foi concentrado com um leve fluxo de nitrogênio, sendo aferido em tubos calibrados para 1mL. Finalmente um $1\mu\text{L}$ do extrato foi analisado por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS) (EPA, Método 8270B, 1996). A quantificação dos analitos foi realizada pelo método de padronização interna, com uma mistura de HPAs deuterados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da solubilidade dos HPAs em relação ao aumento da fração volumétrica de etanol na fase aquosa são apresentados na Tabela 3. Com apenas 1% de etanol, as solubilidades dos HPAs ultrapassaram a solubilidade em água pura. Com 20% de etanol observou-se um aumento na solubilidade aquosa para o naftaleno e pireno em 147,66% e 322,73%, respectivamente.

Tabela 3 - Concentrações aquosas de HPAs no sistema HPA-água na proporção de 1:40 obtidas experimentalmente em função do aumento da proporção volumétrica de etanol.

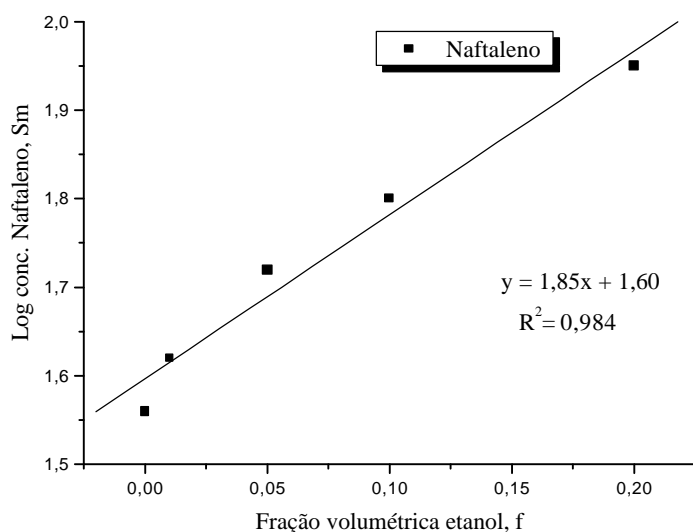
Etanol (%)	Naftaleno \pm DPR ^a ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Pireno \pm DPR ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
0	$36,07 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,31$
1	$41,41 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,20$
5	$52,21 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,19$
10	$62,42 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,09$
20	$89,33 \pm 0,03$	$0,93 \pm 0,10$

^a Desvio padrão relativo para experimento em triplicata

A partir do Modelo Log-linear (equação 1), a energia de co-solvência S para os COHs pode ser determinada através da inclinação da curva (coeficiente angular) do log da solubilidade na mistura água-co-solvente (S_m) em função da fração volumétrica do co-solvente (Figuras 1, 2).



Figura 1- Log concentração aquosa do naftaleno no sistema HPA-água na proporção 1:40 em função da



fração volumétrica de etanol

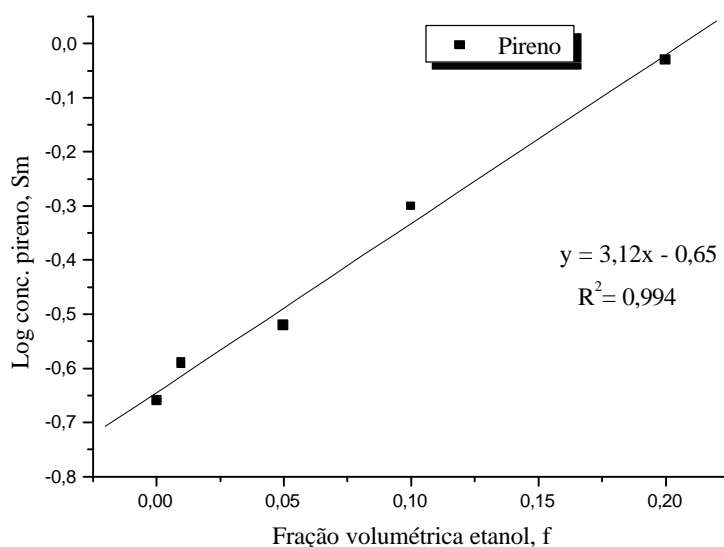
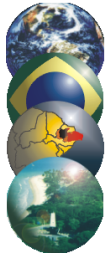


Figura 2 - Log Concentração aquosa de Pireno no sistema HPA-água na proporção de 1:40 em função da fração volumétrica de etanol.

Os valores da energia de co-solvência de 1,85 e 3,12 (coeficiente angular das retas, Figuras 1, 2) para o naftaleno e pireno mostraram ser dependentes de suas polaridades. Os resultados demonstraram que quanto mais hidrofóbico o HPA, maior a solubilidade com o aumento da fração do co-solvente. A extensão da solubilidade depende também da concentração de etanol na mistura. A energia de co-solvência para os HPAs aumentou com a hidrofobicidade dos hidrocarbonetos, concordando com os valores obtidos previamente por Fernandes (1996) para os hidrocarbonetos benzeno, tolueno e xileno (BTX) de 0,65, 1,27 e 1,66, respectivamente. Portanto, em ambientes subterrâneos contaminados por petróleo, os HPAs, compostos mais



hidrofóbicos, apesar de menos solúveis em água, apresentam um efeito co-solvência maior, o que pode dificultar a remediação de sítios contaminados.

CO-SOLVÊNCIA DOS HPAs DO ÓLEO DIESEL

As concentrações experimentais dos HPAs no sistema óleo diesel-água sem etanol e na presença de diferentes frações de etanol são apresentadas na Tabela 4. Com 20% de etanol, observou-se um aumento nas concentrações aquosas para, por exemplo, o naftaleno e fenantreno em 155,26% e 145,22%, respectivamente. A concentração total dos HPAs que solubilizaram em água foi calculada, observando-se um aumento (251,87%) da concentração aquosa com o aumento da fração etanol. Os HPAs acima de 3 anéis não foram detectados.

Observa-se que a concentração aquosa no sistema água-co-solvente-óleo diesel é diferenciada para cada HPA em função de sua fração molar no óleo diesel e solubilidade aquosa. Em caso de derramamento ou vazamento de óleo diesel e etanol em ambientes subterrâneos, os HPAs mais solúveis em água e com maior concentração no óleo diesel, como o naftaleno, apresentarão maior risco, já que poderão estar em maior quantidade no aquífero.

Tabela 4 - Concentrações aquosas experimentais dos HPAs no sistema óleo diesel-água (1:10) em diferentes frações de etanol.

HPAs	CONCENTRAÇÃO HPAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm DPR ^a				
	Porcentagem etanol (%)				
	0	1	5	10	20
Naftaleno	150,91 \pm 0,48	165,38 \pm 0,12	181,67 \pm 0,37	296,92 \pm 0,11	385,22 \pm 0,11
2- metil naftaleno	127,63 \pm 0,48	135,08 \pm 0,25	162,78 \pm 0,24	267,43 \pm 0,14	433,03 \pm 0,14
1- metil naftaleno	90,15 \pm 0,48	95,82 \pm 0,38	115,95 \pm 0,34	206,49 \pm 0,05	326,45 \pm 0,05
C2 ^a naftalenos	76,45 \pm 0,43	62,89 \pm 0,33	91,10 \pm 0,21	139,91 \pm 0,16	234,26 \pm 0,16
C3 ^a naftalenos	47,79 \pm 0,19	25,71 \pm 0,45	48,84 \pm 0,26	66,53 \pm 0,04	100,32 \pm 0,04
C4 ^a naftalenos	23,85 \pm 0,42	6,81 \pm 0,36	17,01 \pm 0,35	18,34 \pm 0,03	27,38 \pm 0,05
Acenafteno	1,85 \pm 0,25	0,82 \pm 0,34	1,01 \pm 0,16	1,42 \pm 0,02	2,86 \pm 0,11
Acenaftileno	nd ^b	nd	nd	nd	nd
Fluoreno	2,085 \pm 0,39	2,35 \pm 0,21	3,54 \pm 0,35	4,48 \pm 0,04	8,42 \pm 0,04
C1 fluorenos	2,42 \pm 0,38	1,61 \pm 0,28	2,76 \pm 0,23	2,76 \pm 0,03	4,88 \pm 0,02
C2 fluorenos	2,63 \pm 0,32	1,42 \pm 0,36	3,10 \pm 0,46	2,24 \pm 0,12	3,12 \pm 0,003
C3 fluorenos	2,67 \pm 0,28	nd	2,42 \pm 0,32	nd	1,46 \pm 0,11
Fenantreno	7,63 \pm 0,39	7,75 \pm 0,27	7,93 \pm 0,32	9,55 \pm 0,13	18,71 \pm 0,13
C1 fenantrenos	15,48 \pm 0,33	6,56 \pm 0,23	14,81 \pm 0,24	14,30 \pm 0,05	22,17 \pm 0,05
C2 fenantrenos	10,41 \pm 0,42	2,50 \pm 0,33	10,65 \pm 0,25	6,66 \pm 0,08	9,37 \pm 0,02
C3 fenantrenos	7,34 \pm 0,58	nd	5,91 \pm 0,31	4,46 \pm 0,09	3,69 \pm 0,25
C4 fenantrenos	nd	nd	nd	nd	nd
Antraceno	nd	nd	nd	nd	nd
Fluoranteno	nd	nd	nd	nd	nd
Pireno	nd	nd	nd	nd	nd
C1 pirenos	nd	nd	nd	nd	nd
C2 pirenos	nd	nd	nd	nd	nd
Benzo(a)antraceno	nd	nd	nd	nd	nd
Criseno	nd	nd	nd	nd	nd
C1 crisenos	nd	nd	nd	nd	nd
C2 crisenos	nd	nd	nd	nd	nd
Benzo(b)fluoranteno	nd	nd	nd	nd	nd
Benzo(k)fluoranteno	nd	nd	nd	nd	nd
Benzo(a)pireno	nd	nd	nd	nd	nd
Indeno(1,2,3-	nd	nd	nd	nd	nd
Dibenzo(a,h)antracén	nd	nd	nd	nd	nd
Benzo(ghi)perileno	nd	nd	nd	nd	nd
Soma HPAs	569,30	514,70	669,48	1041,49	2003,19



Desvio padrão relativo para experimento em duplicata. ^a C2, C3, C4 corresponde a números de carbonos que podem ser grupos metil, etil, propil ou butil em diferentes posições. ^b não detectado

A concentração aquosa do naftaleno no sistema água-diesel e água-diesel-etanol foi calculada pelo Modelo Log-Linear (equação 1). Como pretendia-se comparar os dados experimentais com os calculados pelo Modelo Log-Linear, a previsão através do Modelo Log-Linear não foi feita para o pireno, pois ele não foi detectado experimentalmente. Os resultados das concentrações aquosas do naftaleno experimentais (Tabela 3) e calculadas pelo Modelo Log-Linear em diferentes frações volumétricas de etanol estão ilustradas na Figura 3. Para os cálculos através do Modelo Log-Linear, a solubilidade do composto puro sólido (Tabela 1), S^w , foi primeiramente convertida na solubilidade líquida subresfriada $S_{w,sub}$ a 25°C (equação 3). A partir de $S_{w,sub}$ e as frações molares dos HPAs no óleo diesel estudado (Tabela 1) obteve-se S_w (Lei de Raoult, equação 2). A energia de co-solvência para o Modelo é dada pelo coeficiente angular das retas para os HPAs puros (Figuras 1, 2).

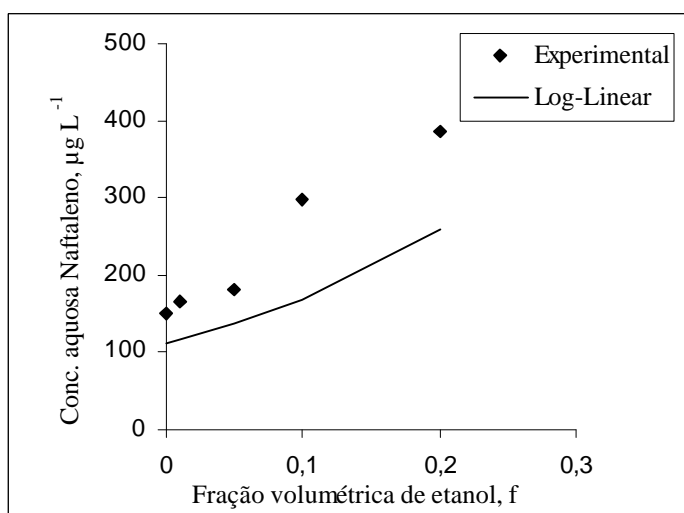


Figura 4 - Concentrações aquosas do naftaleno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) experimentais e calculadas pelo Modelo Log-Linear em função do aumento da fração volumétrica de etanol.

Os resultados apresentaram um alto coeficiente de correlação, de 0,9623 e 0,9866 para os dados experimentais e Log-linear do naftaleno, respectivamente. Apesar de uma discrepância entre as concentrações aquosas experimentais e calculadas pelo Modelo Log-Linear, o efeito co-solvência do etanol foi observado para o naftaleno. A dificuldade está em se conhecer o exato peso molecular do óleo diesel (geralmente é um valor aproximado) e a fração molar dos HPAs no diesel para inserir no Modelo Co-solvência Log-linear. A previsão feita pelo modelo Log-linear da concentração aquosa do naftaleno no óleo diesel na presença de diferentes frações volumétricas de etanol fornece uma estimativa da concentração aquosa máxima dos compostos que poderá ser encontrada posteriormente a um vazamento de diesel.

Na legislação brasileira somente o naftaleno dos HPAs possui valor de intervenção para águas subterrâneas em locais contaminados, que é de 100 µg L⁻¹ (CETESB, 2000). As concentrações aquosas para o naftaleno ultrapassaram esse limite permitido por lei, e a presença do etanol aumentou consideravelmente a solubilidade desse contaminante na água.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram um aumento significativo na solubilidade aquosa para os HPAs com o aumento da fração volumétrica de etanol, tanto para o estudo dos HPAs puros, como para os HPAs do óleo diesel. A



energia de co-solvência, obtida através do Modelo Log-Linear, aumentou com a hidrofobicidade dos hidrocarbonetos. Apesar dos compostos mais hidrofóbicos apresentarem uma maior energia de co-solvência, observou-se que a concentração aquosa no sistema água-co-solvente-óleo diesel é diferenciada para cada HPA em função da sua fração molar e solubilidade aquosa. Desta forma, em caso de derramamentos ou vazamentos de óleo diesel e etanol em ambientes subterrâneos, os HPAs mais solúveis em água e com maior fração no óleo diesel poderão apresentar maior impacto do efeito co-solvência do etanol, já que estarão em maior quantidade no aquífero. Este estudo fornece uma estimativa da concentração aquosa máxima de compostos orgânicos hidrofóbicos em ambientes subterrâneos e permite uma avaliação dos efeitos nocivos para saúde pública dessas concentrações possivelmente encontradas, em caso de derramamento ou vazamento de óleo diesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CORSEUIL, H.X.; AIRES, J.R.; & ALVAREZ, P.J.J. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of btx plumes in Brasil: hazardous waste and hazardous materials, v.13, n. 2, p. 213-221, 1996.
2. CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M. Cosolvency effect in aquifers contaminated with ethanol-amended gasoline v. 5, n.1, p.135. In: NATURAL ATTENUATION OF CHORINATED PETROLEUM HYDROCARBONS, AND OTHER ORGANIC OOMPOUNDS, 3,1999. Battelle. The Fifth International In Situ and On-site Bioremediation Symposium, San Diego: Battelle Press, April 22-22,1999. p 125-140.
3. 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.
4. MANOLI, E., SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. Trends in Analytical Chemistry, v.18, n.6, p. 417-428, 1999
5. YALKOWSKY, S.H. BANERJEE, S. Aqueous Solubility Methods of Estimation for Organic Compounds: New York, Ed. Marcel Dekker, 1992. p. 41-117.
6. LI, A., YALKOWSKY, S. H. Solubility of organic solutes in ethanol/water mixtures. Journal of Pharmaceutical Sciences. v. 83, n. 12, p. 1735-1740, 1994.
7. LI, A., YALKOWSKY, S. H. Predicting Cosolvency. 1. Solubility ratio and solute log K_{ow} . Ind. Eng. Chem. Res. v. 37, p. 4470-4475, 1998.
8. LANE, W. F., LOERH, R. C. L. Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. Environmental Science and Technology, v. 26,n. 5, p. 983-990, 1992.
9. POULSEN, M., LEMON, L., BARKER, J. F. Dissolution of Monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures. Environmental Science and Technology, v. 26, n. 12, p. 2483-2489, 1992.
10. LEE, L S., HAGWALL, M., DELFINO, J. J. RAO, P. S. C. Parttitioning of polycyclic aromatic hdrocarbons from diesel fuel into water. Environmental Science and Technology, v. 26,n. 11, p. 2104-2109, 1992.
11. SCHWARZENBACH, R.P. GSCHWEND, P. M., IMBODEN, D. M. Environmental Organic Chemistry. New York, John Wiley & Sons, p. 76-108, 1993.
12. PANKOW, J. F., CHERRY, J. A. Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater. Waterloo, Ontario, Ed. Waterloo Press, 1996.
13. Environmental Protection Agency U. S. EPA, Teste methods for evaluation solid waste physical/chemical methods, Method 8310, Polynuclear Aromatic Hidrocarbons, 1996. CD-ROM.
14. Environmental Protection Agency U. S. EPA, Teste methods for evaluation solid waste physical/chemical methods, Method 3510B, Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, 1996. CD-ROM.
15. Environmental Protection Agency U. S. EPA, Teste methods for evaluation solid waste physical/chemical methods, Method 8270B, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (CG-MS): capillary column technique, 1996. CD-ROM.
16. FERNANDES, M. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina, 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1996.
17. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB (2000). Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade e de Intervenção para Solo e Água Subterrânea do Estado de São Paulo